

ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Єлатонцев Дмитро Олександрович

УДК 628.3.03+628.316.12

ДИСЕРТАЦІЯ

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН

05.17.21 – технологія водоочищення

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Д. О. Єлатонцев

Науковий керівник Іванченко Анна Володимирівна, кандидат технічних
наук, доцент

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Єлатонцев Д. О. Інтенсифікація процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення. – Дніпровський державний технічний університет. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2019.

У вступі наведено актуальність теми, обґрунтовано екологічну і економічну доцільність нового методу інтенсифікації процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин з використанням бентонітової глини і флокулянту. Сформульовано мету і задачі дослідження, наведено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі обґрунтовано необхідність знешкодження токсичних речовин у стічних водах коксохімічного виробництва, у першу чергу, за рахунок вилучення смолистих речовин кам'яновугільного походження. Це дозволить суттєво підвищити ефективність біологічної деструкції пріоритетних поліутантів коксохімічного виробництва: фенолів, ціанідів тощо, що в кінцевому рахунку, попередить потрапляння канцерогенних і токсичних речовин у водойми та атмосферне повітря. Проаналізовано сучасні тенденції в технологіях очищення промислових стічних вод від поліутантів органічного генезису сорбентами на основі природних глинистих мінералів і виявлено, що дані мінерали є вельми перспективними для вилучення смолистих речовин. Встановлено, що у сучасних водоочисних технологіях найбільш поширеним є використання бентонітових, глауконітових та палигорськітових глин. В Україні проводяться активні дослідження здатності зазначених типів глин видаляти поліутанти різного генезису зі стічних вод (зокрема, іони Cu^{2+} , NH_4^+ , деяких синтетичних барвників та органічних розчинників), проте випадків застосування природних глинистих

мінералів для вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічного виробництва досі не відомо. Наявність великих родовищ бентонітових глин у багатьох регіонах України надають даному науковому питанню особливої актуальності. Окреслено актуальність методу вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічного виробництва з використанням природної бентонітової глини у нативній (природній) формі та обґрунтовано економічну доцільність застосування бентоніту як сорбенту.

У другому розділі наведено фізико-хімічні властивості бентонітової глини і флокулянтів, надано опис лабораторних установок, представлені методики дослідження і обробки експериментальних даних процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва, зокрема, методики встановлення основних рівноважних та кінетичних параметрів адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин. Також наведені методики активації природної бентонітової глини розчинами 0,4 М NaOH і 0,4 М HCl.

У третьому розділі представлено результати досліджень, котрі характеризують адгезійно-флокуляційне вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною з додаванням флокулянтів як вискоєфективний метод знесмолення стічних вод коксохімічного виробництва.

Розроблено наукові передумови інтенсифікації технології очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин бентонітовою глиною у нативній формі при додаванні катіонного флокулянту Extraflock P 70. В інтервалі початкових концентрацій смолистих речовин 50–500 мг/дм³ науково обґрунтовано вплив температури, рН, типу та дози глини та флокулянту, інтенсивності перемішування на ступінь вилучення смолистих речовин. Показано, що умови ведення процесу, ідентичні промисловим, забезпечують максимальний ступінь вилучення політанта, за умови застосування оптимальних доз бентонітової глини і Extraflock P 70.

За результатами факторного експерименту експериментально визначено оптимальні дози бентонітової глини (100 мг/дм³) і флокулянту Extraflock P 70 (4 мг/дм³), поєднання котрих дозволило скоротити тривалість процесу очищення

до 1–4 хв, довести вміст поллютанту до рівня $< 10 \text{ мг/дм}^3$ та забезпечити інтенсивне освітлення стічної води. Методами математичного моделювання виведене апроксимаційну залежність, яка дозволяє прогнозувати вміст смолистих речовин в очищеній воді на основі їх вихідної концентрації, дози бентонітової глини і дози флокулянту.

Виявлено, що у стічних водах коксохімічного виробництва адгезія смолистих речовин на поверхні бентонітової глини відбувається за рахунок заміщення молекул води: теплота адгезії першого шару смолистих речовин перевищує теплоту адсорбції першого шару молекул води на $1,8 \text{ кДж/моль}$. Адгезія смолистих речовин на поверхні природної бентонітової глини та її активованих формах носить фізичний характер ($\Delta H < 50 \text{ кДж/моль}$), є самовільним процесом ($\Delta G < 0$). Експериментально визначені сорбційна ємність природної лужної бентонітової глини (3 ммоль) та площа питомої поверхні ($91 \text{ м}^2/\text{г}$) дають підстави говорити про утворення полімолекулярних шарів сорбату на поверхні глини.

В результаті седиментаційного аналізу дисперсної фази стічних вод коксохімічного виробництва встановлено, що переважний радіус поллютант-вмісних агрегатів, котрі утворюються при внесенні у воду природної лужної бентонітової глини, у присутності Extraflock P 70 збільшується з 27 мкм до 76 мкм , а швидкість седиментації агрегатів зростає з $0,65 \text{ мм/с}$ до $3,49 \text{ мм/с}$.

ІЧ-спектрометричними дослідженнями встановлено структурні характеристики поллютант-вмісних агрегатів бентонітової глини з катіонним флокулянтом. Доведено наявність смолистих речовин в складі агрегатів, утворених в результаті очищення стічних вод бентонітовою глиною окремо та з додаванням флокулянту Extraflock P 70.

Показано, що швидкість адсорбції смолистих речовин природною бентонітовою глиною при додаванні катіонного флокулянту Extraflock P 70 протягом перших 250 с процесу визначається зовнішньодифузійним масопереносом: у цьому проміжку часу механічне перемішування у перехідному режимі в діапазоні значень критерію Рейнольдса $9000\text{--}10000$ забезпечує вилучення 95% смолистих речовин. Коефіцієнт зовнішнього масопереносу β^* часток

природної лужної бентонітової глини переважного діаметру 54 мкм становить $3,17 \cdot 10^{-2}$ м/с; в присутності Extraflock P 70, за рахунок агрегації часток глини до діаметру 152 мкм, β^* зменшується до $2,67 \cdot 10^{-2}$ м/с.

У четвертому розділі наведено удосконалену технологічну схему очищення стічних вод коксохімічного виробництва, у котрій реалізується метод адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин з використанням природної лужної бентонітової глини і катіонного флокулянту перед стадією біологічного очищення. Удосконалена технологічна схема забезпечує стабільне дотримання нормативного вмісту смолистих речовин та виключає необхідність стадії флотації. Розроблена технологія дозволяє попередити екологічний збиток гідросфері на суму 1,4 млн.грн./рік і передбачає використання відходів очищення в якості компонентів дорожніх покриттів. Розроблений метод очищення пройшов успішне промислове випробовування на УБХО ПрАТ «Дніпровський КХЗ», що підтверджується відповідним актом.

Результати роботи впроваджено у навчальний процес для підготовки здобувачів першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівнів вищої освіти Дніпровського державного технічного університету.

За результатами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць, у тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 6 статей у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз) та 1 стаття в іншому виданні, отримано 3 патенти України на корисну модель, 6 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Ключові слова: очищення стічних вод, смолисті речовини, бентонітова глина, інтенсифікація, адгезія, коксохімічне виробництво

ANNOTATION

Yelatontsev D. O. Intensification of the coke wastewater treatment process from resinous substances. – Qualify scientific work on the manuscript.

The thesis for the degree of Candidate of Science (PhD) in specialty 05.17.21 – technology of water purification. – Dniprovsk State Technical University. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2019.

In the introduction the relevance of the topic is given, the ecological and economic feasibility of the new method of intensification of coke wastewater treatment process from resinous substances using bentonite clay and flocculant is substantiated. The purpose and tasks of the research are formulated, scientific novelty and practical value of the obtained results are given.

In the first chapter, the necessity of decontamination of toxic substances in coke wastewater, in the first place, due to extraction of resinous substances of coal-derived origin has been substantiated. This will significantly improve the effectiveness of biological degradation of priority pollutants of coke production: phenols, cyanides, etc., which ultimately prevents the entry of carcinogens and toxic substances into the reservoirs and atmospheric air. The current trends in technologies of industrial waste water purification from pollutants of organic genesis by sorbents based on natural clay minerals have been analyzed and it is found that these minerals are very promising for the extraction of resinous substances. It is established that in modern water treatment technologies the most widespread is the use of bentonite, glauconite and paligorskite clays. Active studies of the ability of these types of clays to remove the pollutants of different genesis from wastewater (in particular, Cu^{2+} , NH_4^+ , some synthetic dyes and organic solvents) are conducted in Ukraine, but the use of natural clay minerals to extract resinous substances from coke wastewater is still not known. The presence of large deposits of bentonite clays in many regions of Ukraine gives this scientific issue a special relevance. The actuality of the method of extracting resinous substances from coke wastewater using natural bentonite clay in the native form has been outlined and the economic feasibility of using bentonite as a sorbent has been substantiated.

The second chapter presents the physic-chemical properties of bentonite clay and flocculants, provides a description of laboratory facilities, and presents methods for research and processing experimental data on the process coke wastewater treatment, in

particular, the method of establishing the basic equilibrium and kinetic parameters of adhesive-flocculation extraction of resinous substances. Also, methods for activating natural bentonite clay with 0,4 M NaOH and 0,4 M HCl solutions are given.

The third section presents the results of studies that characterize the adhesion-flocculation extraction of resinous substances with bentonite clay with the addition of flocculants as a highly effective method for purification of coke wastewater.

The scientific prerequisites for the intensification of the technology of coke wastewater treatment from resinous substances by bentonite clay in the native form with the addition of cationic flocculant Extraflock P 70 have been developed. The influence of temperature, pH, type and initial concentration of resinous substances in the range of 50–500 mg/dm³, doses of clay and flocculant, intensity of mixing on the degree of extraction of resinous substances is scientifically substantiated. It has been shown that the conditions of the process, identical to industrial, provide the maximum degree of removal of the pollutant, provided by using the optimal doses of bentonite clay and Extraflock P 70.

According to the results of the factor experiment, optimal doses of bentonite clay (100 mg/dm³) and Extraflock P 70 (4 mg/dm³) were determined experimentally, the combination of which allowed to shorten the purification process to 1–4 min, and bring the content of the pollutant to < 10 mg/dm³, and additionally provide intensive clarification of water. By means of mathematical modeling the approximation dependence, which allows predicting the content of resinous substances in purified water based on their initial concentration, the dose of bentonite clay and the dose of flocculant, has been established.

It was found that in the coke wastewater, the adhesion of resinous substances on the surface of bentonite clay occurs due to substitution of water molecules: the heat of adhesion of the first layer of resinous substances exceeds the heat of adsorption of the first layer of water molecules by 1,8 kJ/mol. Adhesion of resinous substances on the surface of natural bentonite clay and its activated forms is physical ($\Delta H < 50$ kJ/mol), the spontaneous process ($\Delta G < 0$). Experimental determination of the sorption capacity of natural sodium bentonite clay (3 mmol) and specific surface area (91 m²/g) give grounds to talk about the formation of polymolecular layers of sorbate on the surface of clay.

As a result of sedimentation analysis of the dispersed phase of coke wastewater, it was established that the predominant radius of pollutant-containing aggregates, which are formed when the natural sodium bentonite clay is introduced into water, in the presence of Extraflock P 70 increases from 27 microns to 76 microns, and the sedimentation rate of aggregates increases from 0,65 mm/s to 3,49 mm/s.

IR spectrometric studies have established the structural characteristics of the pollutant-containing aggregates of bentonite clay with cationic flocculant. The presence of resinous substances in the form of aggregates formed as a result of sewage treatment with bentonite clay separately and with the addition of flocculant Extraflock P 70 has been proved.

It has been shown that the rate of adsorption of resinous substances with natural bentonite clay by the addition of the cationic flocculant Extraflock P 70 during the first 250 sec of the process is determined by the external diffusion mass transfer: during this time, the mechanical mixing in the transient mode in the range of values of the Reynolds criterion 9000–10000 provides removal of 95 % of resinous substances. The coefficient of external mass transfer β^* of particles of natural sodium bentonite clay of prevailing diameter 54 μm is $3,17 \cdot 10^{-2}$ m/sec; in the presence of Extraflock P 70, due to aggregation of clay particles to a diameter of 152 μm , β^* decreases to $2,67 \cdot 10^{-2}$ m/sec.

The fourth section proposes an improved technological scheme for coke wastewater treatment, which implements the method of adhesion-flocculation extraction of resinous substances using natural sodium bentonite clay and cationic flocculant before the biological purification step. The improved technological scheme ensures stable compliance with the regulatory content of resinous substances and eliminates the need for flotation stage. The developed technology allows to prevent the environmental damage of the hydrosphere to the amount of 1,4 million UAH/year and involves the use of waste cleaning as components of road coverings. The developed method of cleaning was successful industrial testing on UBHO PJSC "Dneprovsky Coke", which is confirmed by the relevant act.

The thesis results are implemented in the educational process for the education of the first (bachelor) and second (master) levels of higher education of the Dniprovsk State Technical University.

According to the results of the dissertation, 18 scientific papers, including 8 articles in scientific professional journals (6 of them in of Ukrainian of journals, included in international scientific bases) and 1 article in another journal, 3 patents of Ukraine for utility model, 6 abstracts of reports in conferences materials have been published.

Keywords: wastewater treatment, resinous substances, bentonite clay, intensification, adhesion, coke production

Список публікацій здобувача

Опубліковані праці, які відображають основні наукові результати дисертації

1. **Yelatontsev D.** Sedimentation of pollutant-containing aggregates during purification of wastewater from coking plants / **D. Yelatontsev**, V. Suprunchuk, M. Voloshyn // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – V. 6, N. 10 (90). – P. 38–44. *(Дисертантом виконано експериментальні дослідження, математичну обробку і представлення отриманих даних).*

2. Klymenko I. Developing of effective treatment technology of the phenolic wastewater / I. Klymenko, **D. Yelatontsev**, A. Ivanchenko, O. Dupenko, N. Voloshyn // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3, N. 10 (81). – P. 29–34. *(Особистий внесок дисертанта – постановка та проведення досліджень вилучення смолистих речовин із застосуванням бентонітової глини з додаванням катіонного флокулянту, представлення отриманих даних).*

3. **Єлатонцев Д. О.** Кінетика адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною при очищенні стічних вод коксохімічного виробництва / **Д. О. Єлатонцев**, В. І. Супрунчук, А. В. Іванченко // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – № 6. – С. 113–119. *(Особистий внесок дисертанта – проведення досліджень, математична обробка і представлення експериментальних даних).*

4. Ivanchenko A. V. Determination of the adsorbent specific surface area at tar removing from industrial waste water of ammonium sulphate production /

A.V. Ivanchenko, **D. O. Yelatontsev** // Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi: Scientific, science and technology collected articles. – 2016. – V. 3. N. 50. – pp. 62–69. (*Особистий внесок дисертанта – участь у проведенні досліджень, обробці та представленні отриманих даних*).

5. Іванченко А. В. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації / А. В. Іванченко, **Д. О. Єлатонцев**, М. Д. Волошин, О. О. Дупенко // Праці Одеського політехнічного університету. – 2015. – Вип. 1(45). – С. 158–163. (*Особистий внесок дисертанта – створення лабораторної установки, представлення дослідних даних, участь у проведенні експериментів*).

6. Трикіло А. І. Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 1 / А. І. Трикіло, **Д. О. Єлатонцев** // Математичне моделювання. – 2016. – № 1 (34). – С. 38–42. (*Особистий внесок дисертанта – постановка та проведення досліджень, представлення отриманих даних*).

7. Трикіло А. І. Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 2 / А. І. Трикіло, **Д. О. Єлатонцев** // Математичне моделювання. – 2017. – № 2 (35). – С. 31–34. (*Особистий внесок дисертанта – постановка та проведення досліджень, представлення отриманих даних*).

8. Іванченко А. В. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів / А. В. Іванченко, Д. В. Пінчук, **Д. О. Єлатонцев** // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2017. – № 6. – С. 15–20. (*Особистий внесок дисертанта – визначення вмісту смолистих речовин у пробах рідких відходів*).

Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності

1. Пат. 111944 Україна, МПК C02F 1/24, B03D 1/02. Спосіб очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, Волошин М. Д; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201605987; заявл. 02.06.2016; опубл. 25.11.2016, бюл. № 22. (*Дисертантом виконано експериментальне випробування способу вилучення кам'яновугільної смоли за допомогою бентонітової глини і катіонного флокулянту, сформульовано формулу корисної моделі*).

2. Пат. 102294 Україна, МПК F04F 10/00. Керований сифон / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, Волошин М. Д; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201503661; заявл. 17.04.2015; опубл. 26.10.2015, бюл. № 20. *(Дисертантом виконані експериментальні випробування пропонованого пристрою, сформульовано описання корисної моделі).*

3. Пат. 113790 Україна, МПК C02F 3/12, C07B 63/00, C08K 5/21, C02F 103/34. Спосіб біологічного очищення фенольних стічних вод / **Д. О. Єлатонцев**, О. О. Дупенко, С. С. Піданова, А. В. Іванченко, Волошин М. Д; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201609179; заявл. 01.09.2016; опубл. 10.02.2017, бюл. № 3. *(Особистий внесок дисертанта – складання формули та описання корисної моделі).*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Єлатонцев Д. О.** Дослідження впливу крупності бульбашок повітря на величину вилучення смол з фенольних стічних вод при реагентній флотації / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, І. В. Зінченко // Наукова Україна: Збірник статей II Всеукраїнської наукової конференції (з міжнародною участю) 23–24 травня 2016 року. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. – С. 296–299. *(Особистий внесок дисертанта – експериментальні дослідження впливу крупності бульбашок повітря при реагентній флотації фенольних стічних вод).*

2. Зінченко І. В. Дослідження процесу вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод методом реагентної флотації / І. В. Зінченко, А. В. Іванченко, **Д. О. Єлатонцев** // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. – с. 83. *(Дисертантом виконані експериментальні дослідження процесу реагентної флотації).*

3. Іванченко А. В. Інтенсифікація процесів очистки стічних вод коксохімічного виробництва / А. В. Іванченко, О. О. Дупенко, **Д. О. Єлатонцев** // Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг», м. Львів, 4–6 листопада 2015. – Львів: ЗУКЦ, 2015. – С. 85–87. *(Внесок дисертанта – участь у написанні тексту тез).*

4. **Єлатонцев Д. О.** Застосування бентонітової глини для очистки фенольних вод від кам'яновугільних смол та масел / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, О. О. Дупенко // Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20–22 квітня 2016. – Укладач: Гайдай О. В. – С. 193. *(Внесок дисертанта – елементний аналіз бентонітової глини, участь у написанні тексту тез).*

5. Іванченко А. В. Ефективний метод очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин / А. В. Іванченко, **Д. О. Єлатонцев** // Матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф, «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», м. Київ, 26-28 жовтня 2016. – Укладач: Козар М. – С. 97. *(Дисертантом розроблено метод зниження вмісту смолистих речовин).*

6. **Єлатонцев Д. О.** Шляхи утилізації бентонітових шламів після вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. – С. 200. *(Дисертантом сформульовано основний текст тез).*

Статті у інших виданнях

1. **Єлатонцев Д. О.** Дослідження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, І. В. Зінченко // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2018. – № 2. – С. 37–48. *(Особистий внесок дисертанта – створення лабораторної установки, участь у проведенні експериментальних досліджень).*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	15
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ОРГАНІЧНИХ ПОЛЮТАНТІВ.....	22
1.1 Актуальність інтенсифікації процесу очищення стічних вод коксухімічного виробництва від смолистих речовин.....	22
1.2 Загальна характеристика і перспективи застосування бентонітових глин у водоочищенні.....	24
1.3 Напрямки удосконалення технології очищення стічних вод від органічних поллютантів з використанням бентонітових глин.....	35
Висновки до розділу 1.....	44
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	45
2.1 Характеристика об'єкта дослідження.....	45
2.2 Характеристики використаних реагентів.....	51
2.3 Методи дослідження.....	53
2.4 Методика виконання седиментаційного аналізу дисперсної фази стічних вод коксухімічного виробництва	56
2.5 Методика визначення масової концентрації завислих речовин гравіметричним способом.....	58
2.6 Методика визначення масової концентрації смолистих речовин фотометричним методом.....	59
2.7 Методика розрахунку рівноважних і термодинамічних параметрів вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною.....	59
2.8 Методика планування та математичної обробки результатів експериментів.....	68
Висновки до розділу 2.....	71
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН.....	72
3.1 Визначення раціонального типу бентонітової глини та флокулянту для сумісного застосування при вилученні смолистих речовин.....	72

3.2 Визначення оптимальної дози природної бентонітової глини і Extraflock Р 70 за результатами повного факторного експерименту.....	76
3.3 Визначення основних параметрів сорбційно-адгезійного вилучення смолистих речовин.....	83
3.4 Седиментаційний аналіз дисперсної фази стічних вод коксохімічного виробництва у процесі очищення від смолистих речовин.....	86
3.5 Дослідження кінетики вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною.....	93
3.6 ІЧ-спектроскопія поллютант-вмісних агрегатів бентонітової глини....	100
3.7 Дослідження впливу технологічних параметрів на ефективність адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин.....	106
Висновки до розділу 3.....	114
РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА АДГЕЗІЙНО-ФЛОКУЛЯЦІЙНИМ МЕТОДОМ.....	116
4.1 Опис технологічної схеми адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин.....	116
4.2 Техніко-економічне обґрунтування технологічних рішень.....	119
Висновки до розділу 4.....	125
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	128
ДОДАТОК А.....	148
ДОДАТОК Б.....	149
ДОДАТОК В.....	155
ДОДАТОК Г.....	157
ДОДАТОК Д.....	158

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Å	10^{-10} м
ГДК	Гранично допустима концентрація
КБ	Кислотно-активована лужна бентонітова глина
ОБ	Основно-активована лужна бентонітова глина
ПАА	Поліакриламід
ПАВ	Поліциклічні ароматичні вуглеводні
ПАР	Поверхнево-активна речовина
ПБ	Природна лужна бентонітова глина
ПБ+Ф	Природна лужна бентонітова глина з додаванням катіонного флокулянту Extraflock P 70
СВКХВ	Стічні води коксохімічного виробництва
УБХО	Установка біохімічного очищення (стічних вод коксохімічного підприємства)
ХСК	Хімічне споживання кисню

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Особливо небезпечним джерелом техногенного забруднення гідросфери є стічні води коксохімічного виробництва (СВКХВ), котрі вносять у водойми широкий спектр токсичних поліюганів. У СВКХВ найбільшу небезпеку становлять смолисті речовини кам'яновугільного походження, хімічний склад котрих, в основному, складають канцерогенні поліциклічні ароматичні вуглеводні – ПАВ. Смолисті речовини суттєво погіршують якість джерел водопостачання, вкрай негативно впливають на природні екосистеми та організм людини. Залежно від технічного оснащення очисних споруд коксохімічних підприємств України, вміст смолистих речовин у зворотних водах суттєво відрізняється але, як правило, перевищує граничнодопустиму концентрацію ($\text{ГДК} < 25 \text{ мг/дм}^3$) у 3–10 разів. У випадку мокрого гасіння коксу недостатньо очищеною водою відбувається забруднення повітря канцерогенними органічними сполуками (фенолами, бенз(a)піреном, тощо). Стандартні способи вилучення смолистих речовин (відстоювання, безреагентна флотація) є низькоефективними і не дозволяють досягти потрібного ступеня очищення води.

Найбільш глибоке вилучення смолистих речовин зі стоків забезпечують сорбційні схеми, засновані на використанні активованого вугілля, котре є дорогим і дефіцитним матеріалом. У світлі цього, сорбційне очищення стічних вод матеріалами на основі доступної природної глинистої сировини має важливе теоретичне і прикладне значення, особливо для України. При цьому, науково-практична задача використання сорбентів на основі природних мінералів у технології очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин залишається практично не дослідженою і потребує наукового вирішення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету. Дослідження виконувалися в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт «Енерготехнологічні аспекти у

виробництвах добрив» 2014–2016 роки (№ державної реєстрації 0114U006553), «Удосконалення технологій одержання неорганічних речовин, добрив і очистки стічних вод» 2017–2018 роки (№ державної реєстрації 0116U005937). Дисертаційна робота виконувалася за підтримки Дніпропетровської обласної державної адміністрації у рамках обласного конкурсу проектів «Молоді вчені – Дніпропетровщині 2016» з роботою «Дослідження та розробка ефективних методів очистки смоло- та масловмісних стічних вод».

Мета роботи полягає у дослідженні закономірностей і розробці методу інтенсифікації процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин для забезпечення нормативного вмісту політанту перед стадією біологічного очищення.

Для досягнення поставленої мети поставлено та вирішено наступні задачі:

- дослідити можливість використання бентонітової глини для вилучення смолистих речовин зі СВКХВ при додаванні флокулянтів і визначити оптимальні дози обох речовин;
- вивчити рівноважні та кінетичні параметри вилучення смолистих речовин при використанні бентонітової глини окремо і в присутності флокулянту, встановити механізм процесу очищення;
- визначити лімітуючу стадію масопереносу при вилученні смолистих речовин, на основі чого запропонувати раціональні умови ведення процесу очищення СВКХВ бентонітовою глиною;
- розробити метод очищення СВКХВ від смолистих речовин, який забезпечуватиме стабільне дотримання нормативного вмісту політанту перед стадією біологічного очищення, а також виконати техніко-економічне обґрунтування розробленого методу.

Об'єкт дослідження – процес очищення СВКХВ від смолистих речовин при застосуванні бентонітової глини.

Предмет дослідження – рівноважні і кінетичні закономірності вилучення смолистих речовин зі СВКХВ при застосуванні бентонітової глини.

Методи дослідження. Концентрацію завислих речовин у СВКХВ визначено гравіметричним методом; концентрацію смолистих речовин у СВКХВ – фотоколориметричним методом; активну реакцію СВКХВ (pH) – електрометричним методом; хімічний склад бентонітової глини – методом рентген-флуоресцентного аналізу; структурні характеристики політант-вмісних агрегатів дисперсної фази СВКХВ – методом інфрачервоної спектроскопії. Оцінку достовірності та інтерпретацію отриманих результатів проведено з використанням методів статистичного аналізу. Обробку та візуалізацію експериментальних даних виконано за допомогою пакетів прикладних програм (Microsoft Excel 2016; Statistica 10). Результати досліджень зафіксовано за допомогою цифрового фотографування. Достовірність наукових положень, висновків і практичних рекомендацій, сформульованих у дисертації, забезпечується використанням стандартизованих методів дослідження, атестованих приладів і обладнання; однорідною і представницькою вибіркою результатів експериментів, що дозволяє судити про збіжність та відтворюваність одержаних даних; відповідністю результатів роботи результатам, отриманими раніше іншими авторами за даною тематикою; публікацією результатів роботи у фахових наукових виданнях і апробацією на конференціях різного рівня.

Наукова новизна отриманих результатів.

Встановлено нові закономірності вилучення емульсованих смолистих речовин зі СВКХВ за рахунок адгезії на бентонітової глини з наступною агрегацією дисперсних частинок глини при введенні у воду катіонного флокулянту Extraflock P 70 який нейтралізує негативно заряджену поверхню глини зі смолистими речовинами та інтенсифікує процеси агрегації та седиментації у 4,5–5 разів. Запропоновано гіпотетичний механізм процесу.

Вперше виявлено, що у СВКХВ вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною відбувається за рахунок заміщення молекул води на поверхні глини: теплота адгезії першого шару смолистих речовин перевищує теплоту адсорбції першого шару молекул води на 1,8 кДж/моль.

Вперше виявлено, що переважний радіус полютант-вмісних агрегатів дисперсної фази, котрі утворюються при внесенні у СВКХВ природної лужної бентонітової глини, у присутності Extraflock P 70 збільшується з 27 мкм до 76 мкм, а швидкість седиментації агрегатів зростає з 0,65 мм/с до 3,49 мм/с. Експериментально показано, що при дозі лужної бентонітової глини 100–150 мг/дм³ і дозі Extraflock P 70 4,0–4,5 мг/дм³ відбувається інтенсивне освітлення стічної води в результаті осадження полютант-вмісних агрегатів із супутніми забрудненнями за 1–4 хв, в залежності від початкового вмісту смолистих речовин в інтервалі 50–400 мг/дм³.

Показано, що швидкість адгезії смолистих речовин природною лужною бентонітовою глиною при додаванні катіонного флокулянту Extraflock P 70 протягом перших 250 с процесу визначається зовнішньодифузійним масопереносом; при механічному перемішуванні в діапазоні значень критерію Рейнольдса 9000–10000 відбувається вилучення 95 % смолистих речовин.

Практична цінність.

Обґрунтовано технологічну доцільність використання природної бентонітової глини з додаванням катіонного флокулянту для ефективного вилучення смолистих речовин зі СВКХВ з одночасним інтенсивним освітленням води. Суттєво інтенсифіковано існуючу технологію вилучення смолистих речовин (на стадії механічного очищення СВКХВ), що забезпечило можливість стабільного дотримання нормативного вмісту даного полютанту перед стадією біологічного очищення (< 25 мг/дм³) та виключило необхідність стадії флотації. Підібрано найбільш раціональні кількості природної лужної бентонітової глини та Extraflock P 70 для адгезійно-флокуляційного очищення СВКХВ від смолистих речовин, котрі становлять 100 мг/дм³ і 4 мг/дм³, відповідно, поєднання яких забезпечує доведення вмісту полютанту в очищеній воді до 10 мг/дм³. Виведено апроксимаційну залежність, яка дозволяє прогнозувати вміст смолистих речовин в очищеній воді ґрунтуючись на вихідній концентрації полютанту, дозі бентонітової глини і дозі флокулянту.

Реалізація результатів виконаних розробок можлива на базі технологічного обладнання, що існує на установках біохімічного очищення (УБХО) коксохімічних підприємств та передбачає попередження збитку гідросфері у розмірі 1,4 млн. грн/рік (в цінах 2018 року). Розроблений метод очищення пройшов успішне промислове випробовування на УБХО ПрАТ «Дніпровський КХЗ», що підтверджується відповідним актом.

Результати роботи впроваджено у навчальний процес для підготовки здобувачів першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівнів вищої освіти Дніпровського державного технічного університету.

Особистий внесок автора. Положення і результати, винесені на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, їхня реалізація, особиста участь в обробці результатів. Ідеї співавторів наукових публікацій у дисертаційній роботі не використовувались. Постановка цілей і задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем разом з науковим керівником. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету під керівництвом к.т.н., доцента Іванченко А.В. Експериментальні дослідження виконувалися автором особисто або за безпосередньої участі у складі наукової групи за період з 2015 по 2018 рр. Здобувач дякує за консультації д.т.н., професору Волошину М.Д.; к.т.н., доценту Супрунчуку В.І.; к.т.н., доценту Трикіло А.І.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідались на наступних конференціях: Міжнародному науковому симпозіумі «Неделя еколога–2015» (Дніпродзержинськ, квітень 2015 р.); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю Наукова Україна (Дніпропетровськ, травень 2015 р.); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Дніпропетровськ, жовтень 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (Львів, листопад 2015 р.); Міжнародній міждисциплінарній науковій

конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Science and Scientists» (Дніпропетровськ, грудень 2015 р.); VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, квітень 2016 р.); II Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю Наукова Україна (Дніпропетровськ, травень 2016 р.); IV International Scientific and Technical Conference «Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects» (Kyiv, October 2016); Десятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017) (Вінниця, березень 2017 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць, у тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 6 статей у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз) та 1 стаття в іншому виданні, отримано 3 патенти України на корисну модель, 6 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел із 167 найменувань. Дисертація викладена на 147 сторінках основного тексту, містить 52 формули, 21 таблицю, 39 рисунків та 5 додатків на 14 сторінках.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ОРГАНІЧНИХ ПОЛЮТАНТІВ

1.1 Актуальність інтенсифікації процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин

СВКХВ (часто їх називають просто «фенольними стічними водами») є одними з найбільш небезпечних, у плані забруднення водойм, і важко-знешкоджуваними, з точки зору їх очищення, серед відомих типів промислових стічних вод. Проблема очищення цих стоків вирішується комплексом фізико-хімічних, механічних та біологічних способів на УБХО [1]. Вибір способів і ефективність очищення залежить від того, яким чином використовуються зворотні води: для мокрого гасіння коксу, в оборотних циклах теплообмінної апаратури або скидаються до міської каналізаційної мережі. У першому випадку реалізується безстічне виробництво тому, що об'єм утворених стічних вод ($0,4\text{--}0,5\text{ м}^3$ на 1 т коксу) співставний з безповоротними втратами води при гасінні коксу [2]. Тому цей метод утилізації СВКХВ є найбільш розповсюдженим на більшості коксохімічних підприємств України (в тому числі на ПрАТ «Дніпровський КХЗ», м. Кам'янське).

У СВКХВ містяться високотоксичні речовини (феноли, роданіди, ціаніди, смолисті речовини, піридинові сполуки тощо). При мокрому гасінні коксу відбувається забруднення токсикантами як атмосфери (канцерогенним пилом, парами гідроген сульфід, бензолу, толуолу, карбон(II) оксидом та ін.), так і ґрунту (опадами коксового пилу, фенолами, толуолом, ціанідами, роданідами та ін.) [3, 4]. Тому ці стоки перед гасінням коксу повинні бути якомога повнішою мірою очищені від летких шкідливих речовин і не містити ті сполуки, котрі при контакті з розпеченим коксом можуть розкладатися з виділенням летких компонентів. У випадках, коли ця умова не дотримується, підприємство змушене нести значні економічні збитки. Крім того, мокре гасіння коксу викликає інтенсивну корозію коксогасильного обладнання та металоконструкцій [4].

З іншого боку, установки сухого гасіння коксу є не менш потужними джерелами забруднення атмосфери: на їх долю припадає більше 30 % усіх викидів карбон(II) оксиду та пилу підприємства [5]. Недостатня ефективність очищення стічних вод від фенолів, роданідів і ціанідів зумовлюється перевищенням нормативного вмісту смолистих речовин (тут і далі під терміном «смолисті речовини» маються на увазі емульсовані компоненти кам'яновугільної смоли) у водах, що надходять на стадію біологічного очищення.

Гострою екологічною проблемою коксохімічних підприємств України є залпові викиди фенолів, смолистих речовин, тощо, до стічних вод, що виникають в результаті порушень технологічного процесу цеху УХПК (уловлювання хімічних продуктів коксування) – основного постачальника СВКХВ. Такі викиди не завжди можна вчасно виявити тому, що проба на аналіз вод береться 4 рази на добу, а залповий викид може продовжуватись 0,5–2,0 години. Наприклад, при вмісті смолистих речовин у стічній воді 1000 мг/дм^3 , очисне обладнання на стадії механічного очищення не здатне забезпечити очищення до нормативного рівня. В таких випадках смолисті речовини, котрі у надмірній кількості потрапляють на стадію біологічного очищення, призводять до загибелі мікробної маси, що в свою чергу, порушує усю технологію біохімічного очищення [6].

У м. Кам'янському Дніпропетровської області підприємства коксохімічної галузі наряду з металургійним заводом є основними джерелами викидів в атмосферу забруднюючих речовин у вигляді зважених твердих часток, діоксиду сірки та діоксиду азоту [7, 8].

Встановлено, що 96 % газових викидів коксохімічного заводу становлять чотири компонента: 27,5 % SO_2 , 23,2 % NO_2 , 32,0 % CO_2 і 13,3 % речовини у вигляді суспендованих твердих часток [9]. Вже при звичайній технології підготовки, коксування вугілля і обробки коксу, об'єм газів, що відходять, становить 600–650 м^3 на тонну коксу, в ньому містяться небезпечні леткі сполуки першого та другого класів небезпеки – надзвичайно та високо-небезпечні речовини [10] – HCN , H_2S та $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ та його похідні (табл. 1.1) [11].

Таблиця 1.1 – Усереднені значення питомих газопилових викидів при мокрому гасінні коксу

Найменування забруднювача	Значення, г/т коксу
Пил	200
H ₂ S	20
NH ₃	42
C ₆ H ₅ OH	85
HCN	18
C _n H _m (сума летких вуглеводнів)	6,5

Основним методом очищення СВКХВ від смолистих речовин на більшості вітчизняних коксохімічних підприємств є поєднання методів відстоювання та напірної флотації. Така технологія є недостатньо ефективною і, як правило, не дозволяє досягти потрібного ступеня очищення води [12]. Флотація з додаванням коагулянтів, поширена у країнах ЄС та США [13], характеризується вищою ефективністю але призводить до корозійного руйнування апаратури і не дозволяє досягти освітлення стічної води. В той же час, приймаючи до уваги високі сорбційні та освітлюючі властивості бентонітових глин, розробка технології використання бентоніту для доведення вмісту смолистих речовин до нормативних вимог є актуальною і доцільною задачею, вирішення якої дозволить досягти якісно нового ступеня очищення СВКХВ, а також поліпшити екологічний стан гідросфери та атмосфери.

1.2 Загальна характеристика і перспективи застосування бентонітових глин у водоочищенні

Бентонітова глина – мінеральна сировина багатоцільового призначення, яка характеризується сукупністю корисних фізико-механічних і хімічних властивостей таких, як пластичність, здатність до набухання, висока сорбційна активність [14]. Бентоніт – різновид пластичних вибілюючих глин високої якості, які складаються в основному з мінералів групи монтморилоніту. Монтморилоніт –

напівкристалічний водний силікат шаруватої будови, що відноситься до класу смектитів. Спрощена хімічна формула: $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Хімічний склад змінний: SiO_2 45–55 %, H_2O 24–26 %, Al_2O_3 18–20 %, решта Na_2O , CaO , MgO і Fe_2O_3 [15]. Структура монтморилоніту являє тришаровий пакет (2:1): два шари кремнекисневих тетраедрів SiO_4 , з двох сторін покривають шар алюмогидроксильних октаедрів $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_8$ (рис. 1.1) [16].

Кожен елементарний пакет шаруватих силікатів структурного типу 2:1 має товщину $\approx 0,96$ нм [17]. Елементарні пакети пов'язані між собою слабкими силами Ван-Дер-Ваальса. Тому можливо розміщення між шарами великих іонів та молекул. У проміжку між пакетами монтморилоніту розташовуються катіони металів (Na , Ca , K). Вони врівноважують від'ємні заряди шарів.

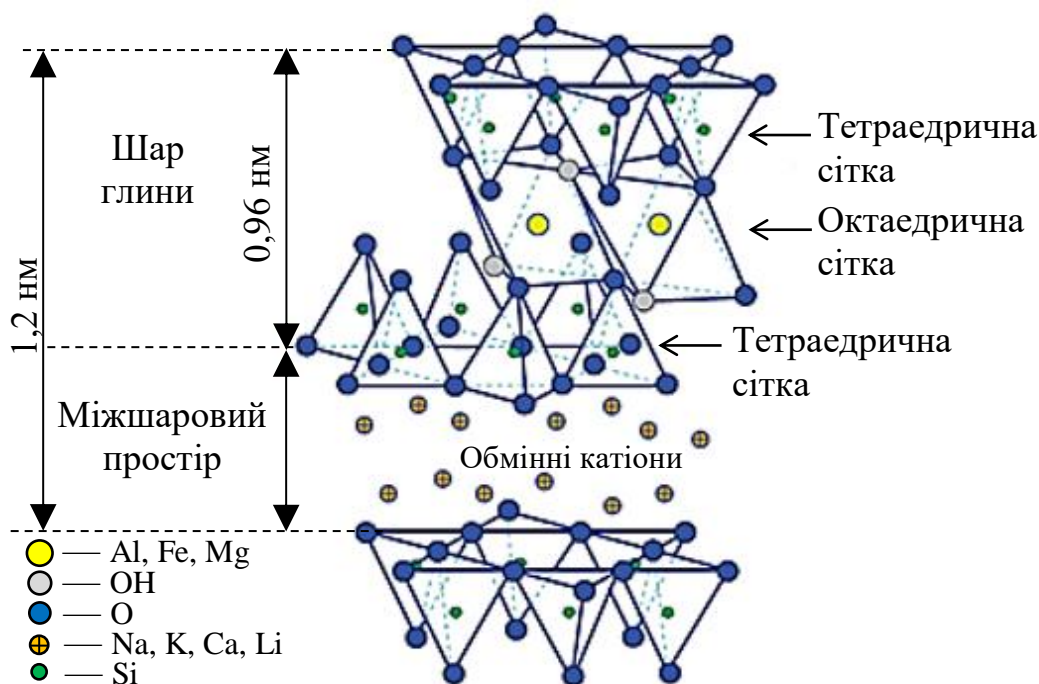
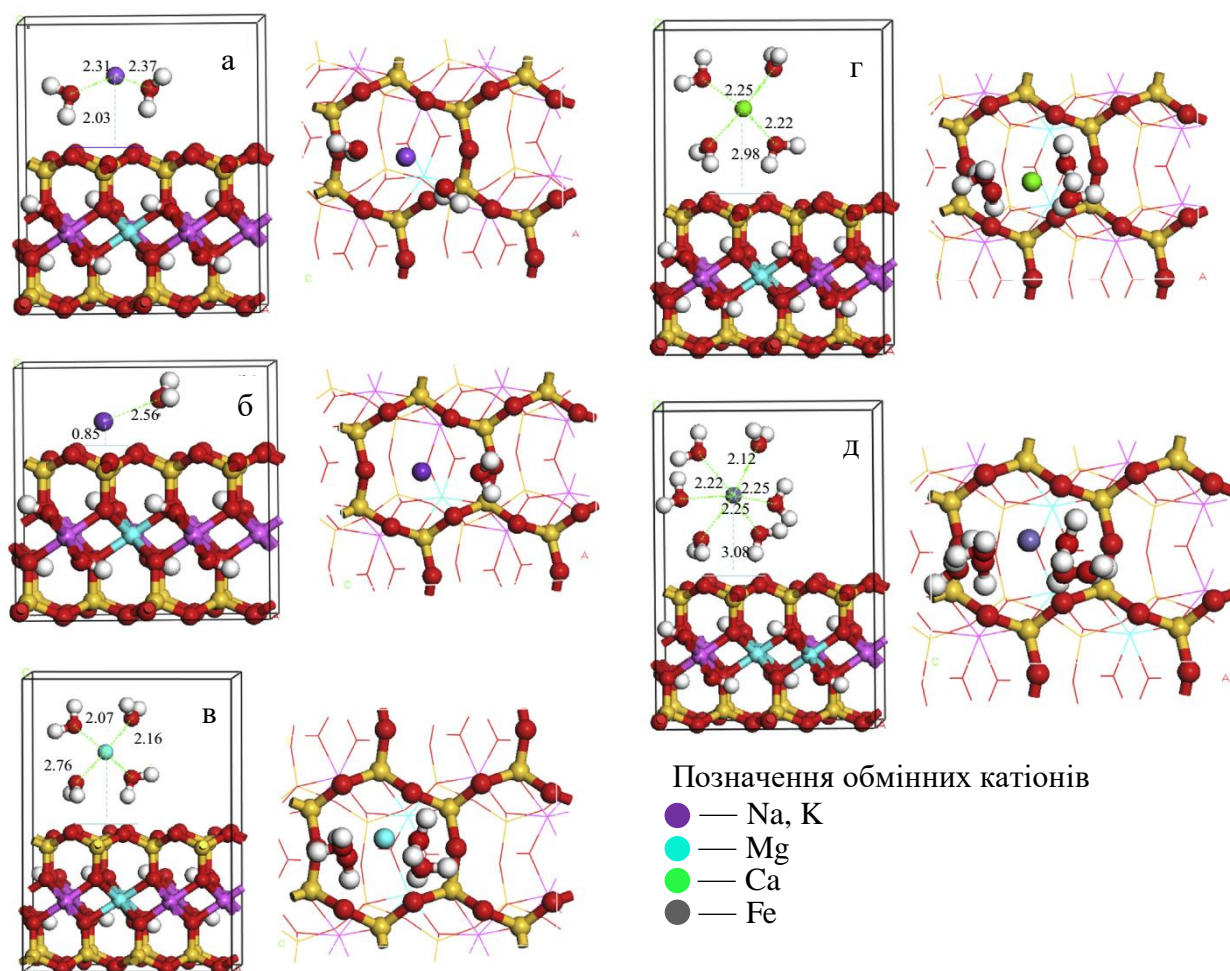


Рисунок 1.1 – Структура монтморилоніту

Крім обмінних катіонів, в міжшаровому просторі завжди присутні молекули зв'язаної води [18]. Відповідно до типу обмінних іонів кристалічної комірки монтморилоніту, розрізняють наступні основні його різновиди: кальційстий (містить до 3,5 % CaO), магнійстий (містить до 15,3 % MgO), калійстий (містить до 4,6 % K_2O), натрійстий (містить 2–5 % Na_2O) [19]. Перші два різновиди утворюють підклас лужноземельних, а останні два – лужних бентонітових глин. Встановлено

[20], що монтморилонітові глини з різними обмінними катіонами мають різну міжшарову відстань (рис. 1.2).

На рис. 1.2 цифрами позначені відстані водневих зв'язків між обмінними катіонами монтморилоніту та атомами Оксигену (в Å). Значення відстаней є достатніми для формування слабких хімічних зв'язків, а обмінні катіони існують у міжшаровому просторі монтморилоніту у формі $X^{n+} \cdot mH_2O$, де X^{n+} – обмінний катіон з валентністю рівною n [20].



а – натрієвий; б – калієвий; в – магнієвий; г – кальцієвий; д – ферумвмісний

Рисунок 1.2 – Модель ділянки міжшарового простору монтморилоніту з різними обмінними катіонами

На рис. 1.2 типу монтморилоніту а, в, г відповідає формування бімолекулярного; типу б – мономолекулярного; типу г – три-молекулярного водного шару навколо кожного обмінного катіону. Відповідно до кількості молекул

води, які впроваджуються у міжшаровий простір, збільшується його товщина (табл.1.2) [20].

Таблиця 1.2 – Характеристики монтморилоніту в залежності від типу обмінних катіонів

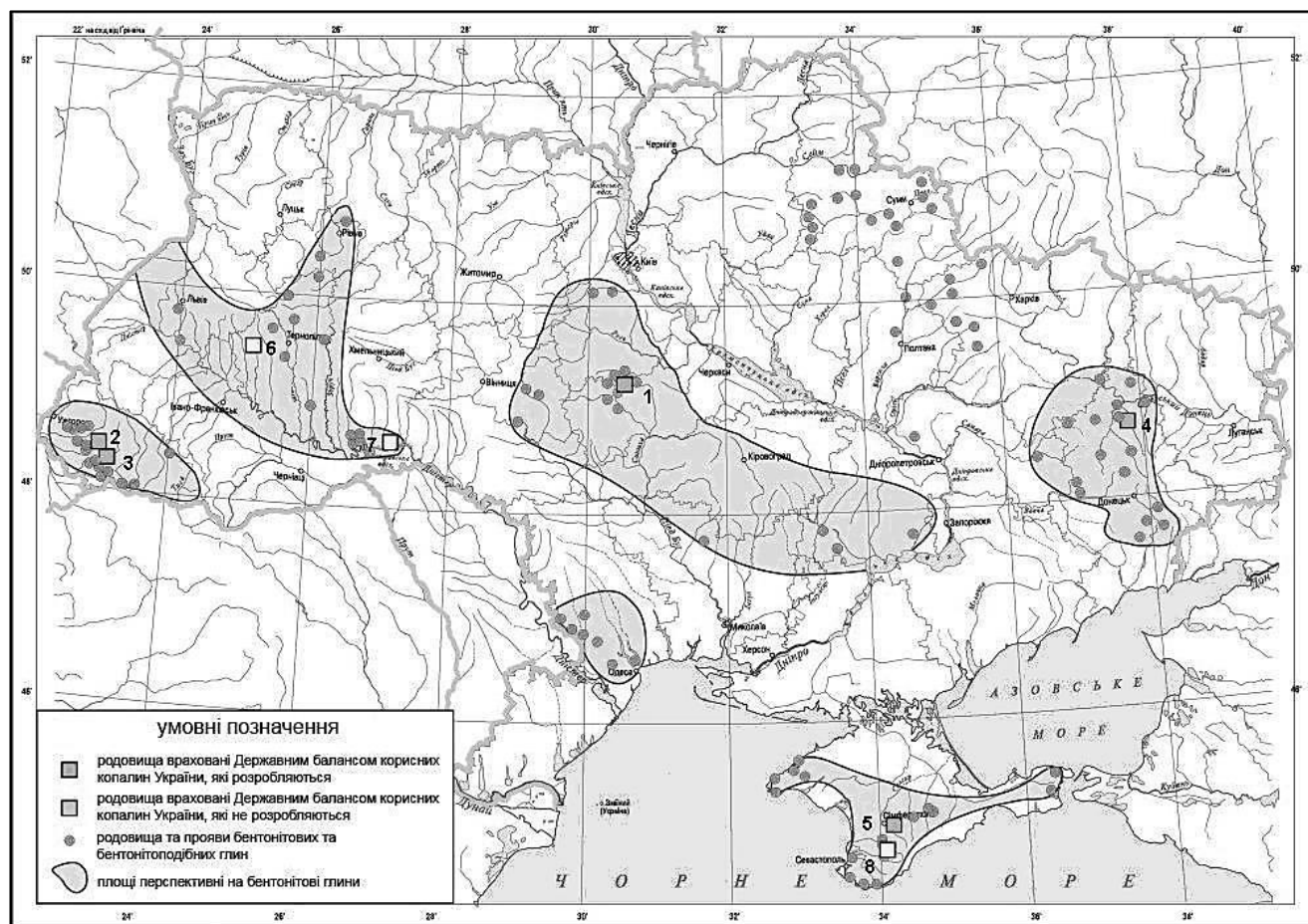
Тип монтморилоніту	Міжшарова відстань d_{001} , нм	Кількість координованих молекул води
Натрієвий	1,764	2
Калієвий	1,422	1
Магнієвий	2,058	4
Кальцієвий	2,102	4
Ферумвмісний	1,531	6

На основі аналізу табл. 1.3, можна дійти висновку, що розмір обмінного катіону визначає міжшарову товщину мінералу, і чим більшими є ці катіони – тим більша кількість молекул води угруповується навколо них. Але катіони менших радіусів (Na, K) мають меншу енергію гідратації від -855 eВ до -963 eВ ніж великі катіони від -562 eВ до -719 eВ (Fe, Ca) [39]. Тому бентоніт здатен інтенсивно поглинати воду в значних кількостях, при цьому сильно набухати. Збільшення в об'ємі (в см^3) 2,0 г бентоніту при внесенні у 100 см^3 води: лужноземельний – 5–6, лужний – 19–26 [21].

Монтморилонітові глини у найбільших кількостях використовуються для приготування бурових розчинів, у виробництві цементу, кераміки, цегли, набагато менші їх обсяги – як природні адсорбенти. На території України традиційно виділяють шість бентонітоносних провінцій (рис. 1.3): Закарпатський прогин; Передкарпатський прогин, Львівська мульда і Волино-Подільська плита; Причорноморська западина; Український щит і його осадовий чохол; Гірський і Рівнинний Крим; Донбас [22].

Найбільш перспективними провінціями для виявлення промислово-значимих родовищ лужноземельних бентонітів є Закарпатський прогин, Передкарпатський прогин, Львівська мульда і Волино-Подільська плита, осадовий чохол центральної частини Українського щита та Донбас. Якісні лужні бентоніти на території України

зустрічаються рідше, для виявлення їх родовищ перспективні Закарпатський прогин, Передкарпатський передовий прогин, Львівська мульда і Волино-Подільська плита, Крим та Донбас [22].



1 – Черкаське, 2 – Ільницьке, 3 – Горбківське, 4 – Григорівське, 5 – Кудринське, 6 – Бережанське, 7 – Пижівське, 8 – Курцівське

Рисунок 1.3 – Схема розміщення вітчизняних родовищ і проявів бентонітових глин (родовища, які враховуються Державним балансом корисних копалин України)

Бентоніти володіють високою сорбційною ємністю стосовно органічних сполук (гідрофільних і гідрофобних), зумовленої, з одного боку, великою питомою поверхнею вискодисперсного мінералу, а з іншого – можливістю інтеркаляції міжшарового простору молекулами сорбату [23]. Завдяки низькій величині заряду та слабкій електростатичній взаємодії між пакетами кристалічної комірки і катіонами, що знаходяться між ними, мінерали монтморилонітової групи здатні до

міжпакетної сорбції різних речовин – катіонів, молекул води, багатьох органічних сполук. За рахунок наявності внутрішньої поверхні і високої ступені дисперсності монтморилонітові мінерали характеризуються величезною питомою поверхнею (600–800 м²/г) і ємністю катіонного обміну (в межах 800–1500 ммоль/кг) [24].

Підвищення адсорбційної здатності бентонітових сорбентів при термообробці за температури 100–200 °С обумовлюється видаленням адсорбованої і конституційної води, тобто збільшенням загальної пористості [25]. Близьким до термічної активації є метод гідротермального модифікування природних сорбентів – обробка в парах води при високій температурі та тиску. При гідротермальній обробці відбуваються осадження дрібних частинок речовини на поверхні більш великих, що призводить до збільшення питомої поверхні і сорбційного обсягу пір. До складу природних адсорбентів, як правило, входять гідроксиди металів, які при гідротермальній обробці зазнають різні фазові переходи, що приводять до аморфізації структури мінералу, що також супроводжується збільшенням їх активності [26]. За допомогою термо- і гідротермальної обробок можна в досить широких межах змінювати природні сорбенти, надаючи їм селективність по відношенню до тих чи інших розчинених речовин. Однак слід зазначити, що застосовуючи ці методи доводиться мати справу з високими температурами і тисками, що є небезпечним і вимагає складного апаратурного оформлення.

Найбільш поширена кислотна активація природних сорбентів. Оптимальні умови активації кислотами мінералів, при яких досягається найбільша їх адсорбційна активність, знаходять дослідним шляхом. При вивченні процесу кислотної активації природних сорбентів дослідниками встановлено суттєву залежність їх адсорбційної здатності від природи кислоти, її концентрації, тривалості обробки, мінералогічного складу і розміру вихідних частинок адсорбенту. Як правило, для кислотної активації сорбентів використовують 15–20% H₂SO₄ або 10–15% HCl, взятих у кількості 50 % від наважки глини, тривалість обробки становить від 2 до 10 год [27]. Механізм активації зводиться до розчинення і вимивання катіонів лужних і лужноземельних металів – Na, K, Ca, Mg з каркасу мінералу. Крім того, іони H⁺, проникаючи всередину структури мінералу,

частково її руйнують і витісняють іони Al^{3+} , Fe^{3+} і ін. Іони Гідрогену і Алюмінію займають обмінні позиції і підвищують обмінну активність сорбенту. В активованих глинах зростає зміст SiO_2 , а кількість Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 – зменшується. При хімічній обробці підвищується кислотність глин, відбувається утворення додаткових пір, збільшується загальна пористість і питома площа поверхні. Цей же процес є одним з недоліків кислотної активації, в результаті котрого відбувається видалення значної кількості Al_2O_3 з матриці сорбентів, їх активність і стабільність падають. Іншим недоліком є втрата механічної міцності сорбенту після його кислотної активації [28].

Активація природних мінеральних сорбентів із застосуванням лугів і вапна відображена лише у небагатьох роботах [29]. Під дією лугів відбуваються диспергування первинних частинок і підвищення вмісту колоїдної фракції в суспензії, що змінює її фізико-хімічні і механічні властивості. У деяких випадках при активації лугами можливе утворення нових фаз [30], які за своїми хімічними та адсорбційно-структурними властивостями різко відрізняються від вихідного мінералу і володіють, як правило, більшою адсорбційною здатністю. Однак вимивання дрібних фракцій сорбенту, що веде до руйнування його структури та зменшення адсорбційної ємності, обмежує застосування лужної активації.

Модифікування природних сорбентів шляхом обмінної реакції з органічними речовинами відомо не так давно [31–33]. Шляхом підбору органічних катіонів цей метод дає можливість отримувати органофільні мінеральні сорбенти (часто їх називають органоглинами або ОРГ) з широким діапазоном адсорбційної активності і різним ступенем селективності. Заміна неорганічних катіонів мінералу на органічні супроводжується розширенням його кристалічної решітки, збільшенням його питомої поверхні та сорбційної активності. На рис. 1.4 зображено механізм модифікації монтморилоніту поверхнево-активною речовиною (ПАР) типу алкіламоній хлориду [34].

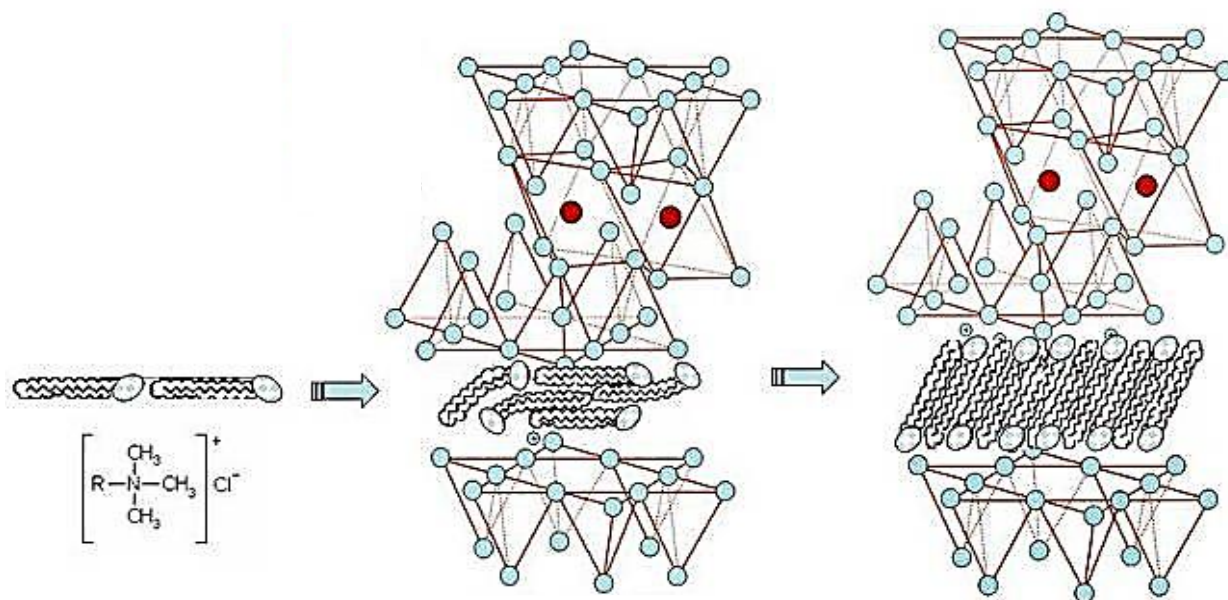


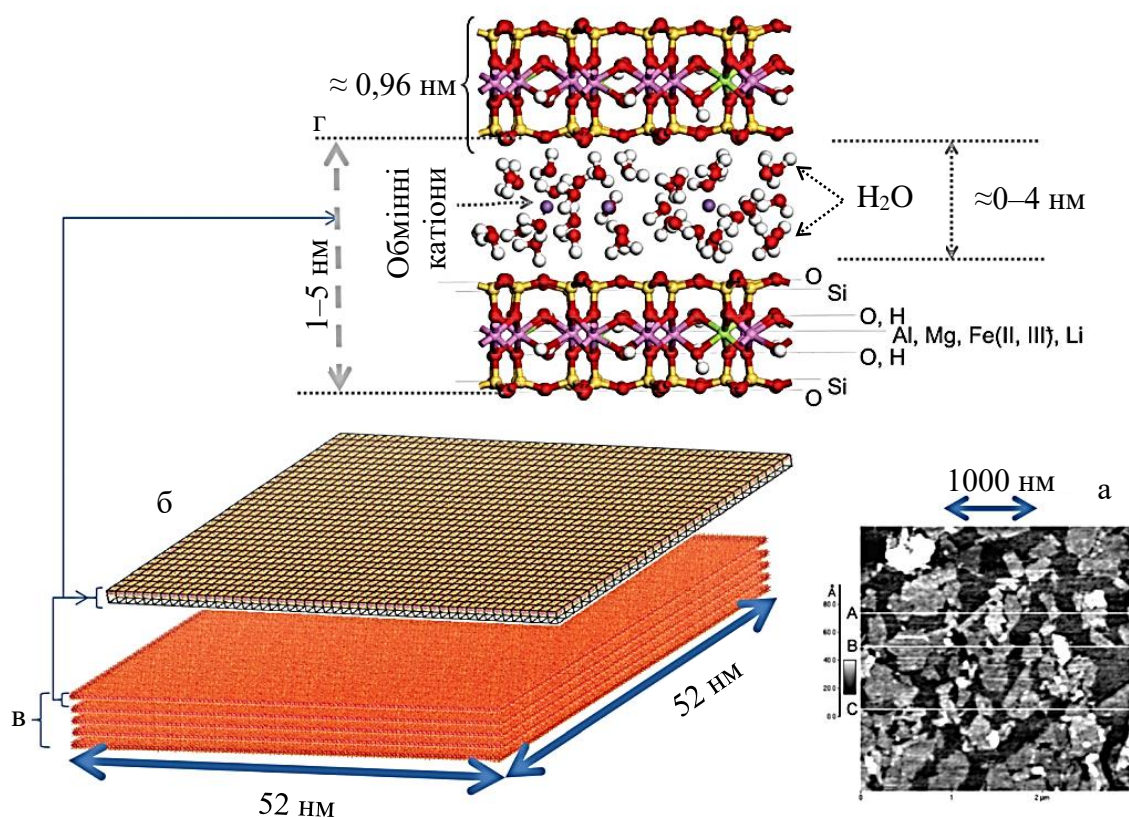
Рисунок 1.4 – Типовий механізм модифікації монтморилоніту поверхнево-активною речовиною катіонного типу

Тому, що загальний заряд алкіламонію є позитивним, при заміщенні обмінних катіонів природної глини іонами ПАР (поверхнево-активною речовиною) поверхня монтморилоніту стає більш гідрофобною, міжшаровий простір розширюється, що в свою чергу збільшує питому поверхню мінералу [34].

Найбільший науковий інтерес до ОРГ викликаний їх використанням для сорбції органічних сполук, насамперед вуглеводнів, з водної фази, наприклад, зі стічних вод. В даний час найбільш часто ОРГ використовуються для очищення стічних та ґрунтових вод від гідрофобних сполук, таких як моноароматичні (бензол, толуол, етилбензол, ксилоли) і поліароматичні вуглеводні [35]. Встановлено, що ОРГ набагато (у 3–20 разів) ефективніші немодифікованих мінералів, причому гідрофобні сполуки сорбуються на ОРГ істотно краще, ніж гідрофільні [36]. До недоліків ОРГ відноситься порівняно висока ціна, яка визначається дорожнечою органічних модифікаторів, а також недостатній рівень досліджень механізмів сорбції на таких ОРГ [37]. Останнє ускладнює вибір оптимального ступеня модифікування мінералів, необхідної для досягнення максимальної сорбційної ємності при мінімальних ступенях модифікування мінералу.

В останні роки швидкими темпами розвивається наука про наноб'єкти і методи їх дослідження [38]. Бентонітові глини здатні до самодиспергації в водному

середовищі з утворенням елементарних негативно заряджених часток (плейтлет) з розмірами 10–200 нм в ширину і довжину і товщиною до 5–40 нм, які по суті є природними наночастинками. Під дією поверхневих сил Ван-дер-Ваальса плейтлети об'єднуються в пакети і далі в глинисті частинки розміром до 1 мкм. Між пакетами знаходиться проміжний шар, що складається переважно з обмінних катіонів, оточених гідратної оболонкою. В роботі [39] методом електронної мікроскопії проведено моделювання впорядкованості кристалічної решітки нанодисперсних бентонітових глин. Монтморилонітові глини штату Вайомінг самовільно диспергуються у воді до кристалітів нанодисперсних розмірів (рис. 1.5). Ці кристаліти складаються з елементарних стрічок, що мають ниткоподібний голчастий габітус і утворюють стійкі тонкодисперсні суспензії і системи, які при висиханні ущільнюються в нанорозмірну сітчасту структуру з великою питомою поверхнею – до 900–1000 м²/г [40].



а – знімок поверхні монтморилоніту атомним мікроскопом; б – ідеалізована кристалічна структура; в – п'ятишарова модель частинки; г – тришаровий гідрат

Рисунок 1.5 – Модель структури Вайомінгського монтморилоніту у водному середовищі

Для Вайомінгського монтморилоніту встановлено хімічний склад елементарного кристаліту – $\text{Na}_{0,74}(\text{Si}_{7,76}\text{Al}_{0,24})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3,08}\text{Fe}^{3+}_{0,42}\text{Mg}_{0,48})\text{O}_{20}(\text{OH})_2$ молекулярна маса котрого становить 746,2 г/моль [39].

Лужність водного середовища, як показують останні дослідження [41], суттєво впливає на властивості та рухливість диспергованих частинок бентонітової глини – плейтлет (рис. 1.6).

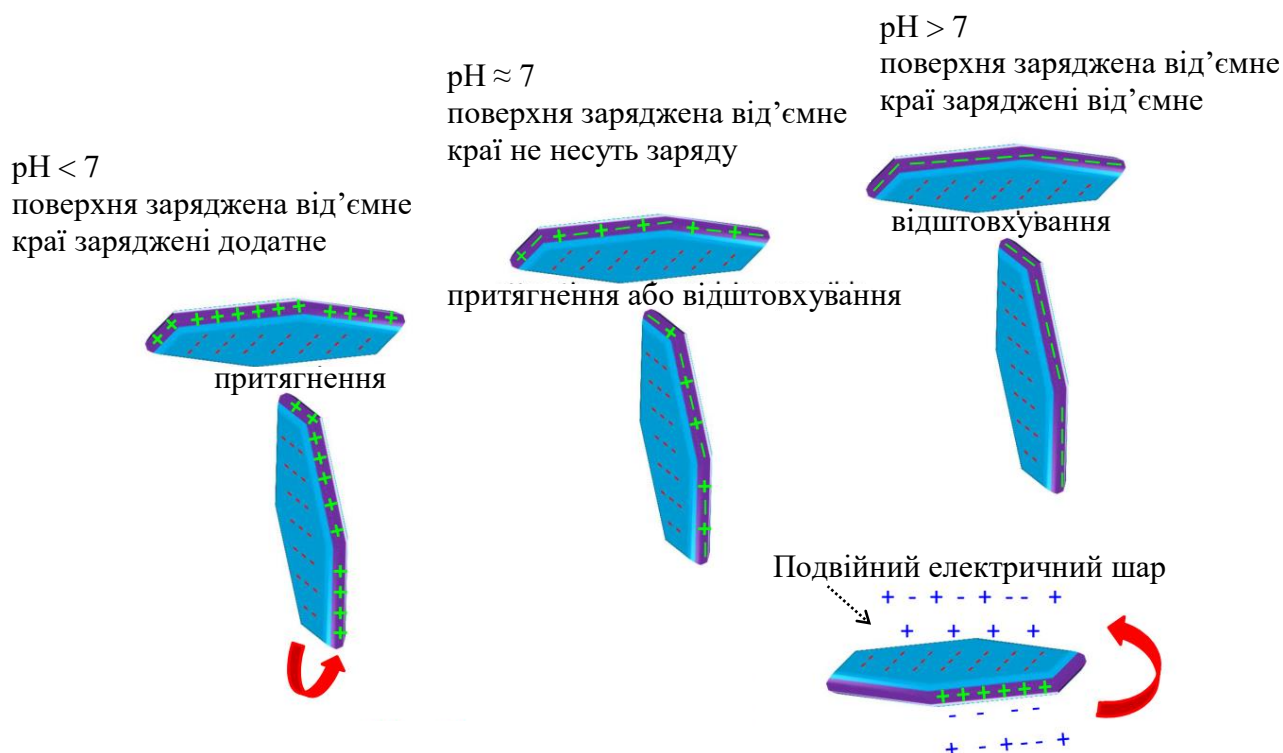


Рисунок 1.6 – Схематичне зображення анізотропної орієнтації плейтлет бентонітової глини

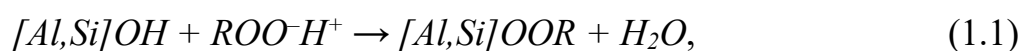
Поверхня (базальні ділянки) характеризується сталим від'ємним зарядом, тоді як краї змінюють знак свого заряду в залежності від водневого показника середовища. Це явище зумовлює відповідну просторову орієнтацію плейтлет в залежності від рН, а отже можливість агрегації (яка нагадує «кард-хаус»), що призводить до виникнення подвійного електричного шару [41].

Для прискорення осадження дисперсних часток бентоніту з води доцільно вводити в систему високомолекулярні флокулянти, макромолекули котрих шляхом адсорбції на часточках декількох сусідніх частинках зв'язують останні у крупні

агрегати та інтенсифікують їх осадження. Адсорбцію полімеру на твердих частках, котрі мають аналогічний за знаком електричний заряд, пояснюють наявністю аномально заряджених ділянок поверхні. Припускають, що поверхня часток неоднорідна і на ній наявні місця з різним за величиною та знаком термодинамічним потенціалом. Адсорбція полімеру на поверхні часток глинистих мінералів протікає в результаті електростатичного тяжіння тільки у місцях з зарядом, протилежним заряду полімеру [42].

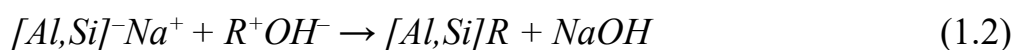
Основною причиною адсорбції макромолекул є утворення водневих зв'язків. Їх утворення спостерігалось при адсорбції звичайного та гідролізованого поліакриламід (ПАА) або його сополімерів на бентоніті, каолініті та інших мінералах, котрі здатні утворювати водні суспензії [43]. Не менш важливим є факт утворення ковалентних зв'язків. Можливість їх утворення відмічають у випадку протікання реакції карбоксильних груп гідролізованого ПАА з глинистими мінералами, котрі містять кальцій.

У деяких випадках адсорбція відбувається в результаті іонного обміну (катіонного чи аніонного). Аніонний обмін протікає в результаті заміщення гідроксильних груп алюмосилікатів аніонними групами полімерів [45]:



де R – вуглеводневий радикал.

Катіонний обмін протікає на зруйнованих ділянках кристалічної решітки глинистих мінералів, котрі мають негативний заряд:



В даному випадку спостерігається підвищення рН розчину.

Адсорбційні властивості мінералів по відношенню до неполярних речовин визначаються головним чином їх дисперсністю та особливостями текстури. У процесі адсорбції органічних речовин з водного середовища кристалічна решітка монтморилоніту, в залежності від типу обмінних катіонів, електронної та геометричної структури адсорбату, розширюються до 0,3–1,2 нм, і в міжпакетний простір впроваджується один або декілька молекулярних шарів адсорбованої речовини [45]. Крім води у міжшаровому просторі монтморилоніту адсорбуються полярні речовини – спирти, кетони, аміни; вуглеводні адсорбуються тільки на

зовнішній поверхні кристалів цих сорбентів. Оскільки зовнішня поверхня монтморилоніту ($30\text{--}70\text{ м}^2/\text{г}$) становить тільки невелику частину його геометричної поверхні ($\approx 750\text{ м}^2/\text{г}$), адсорбційна ємність мінералу по відношенню до вуглеводнів значно нижча, ніж до води [45].

Лужний монтморилоніт диспергується у водному середовищі до елементарних пакетів товщиною приблизно 1 нм. При цьому, дисперговані частинки монтморилоніту несуть одночасно негативні та позитивні заряди. Негативний заряд зосереджений на базальних гранях частинок, зумовлений нестехіометричним заміщенням Al^{3+} і Mg^{2+} , компенсується обмінними катіонами дифузійного шару. Бічні ребра та грані монтморилоніту в результаті дисоціації угруповань $=\text{Al}-\text{OH}$ і $-\text{Mg}-\text{OH}$, переважно заряджені позитивно. Кількість негативно заряджених ділянок на поверхні часток глинистих мінералів переважає кількість позитивно заряджених ділянок, тому в цілому глинисті часточки у воді несуть негативний заряд [45].

Наявність двох типів зарядів на поверхні глинистих часток пояснює ефективність їх застосування при освітленні стічних вод. Позитивно і негативно заряджені дисперсні домішки взаємодіють відповідно з негативно і позитивно зарядженими ділянками поверхні глинистих часток, злипаються у крупні агрегати і осаджуються. Для прискорення осадження агрегатів дисперсних часток з води доцільно вводити у систему високомолекулярні флокулянти, макромолекули яких за рахунок адсорбції на декількох сусідніх агрегатах зв'язують їх до купи, чим значно інтенсифікують процес їх осадження [45].

1.3 Напрямки удосконалення технології очищення стічних вод від органічних полютантів з використанням бентонітових глин

Запатентовано багато інноваційних способів фізико-хімічного очищення смоло-, масло- і нафтовмісних стічних вод які, як стверджують їх розробники, забезпечують високий ступінь очищення. Серед них найперспективнішими вважаються методи адсорбційного очищення: магнітосприйнятливим гідрофобізованим порошком [46]; малорозчинними сполуками кальцію [47];

катіонітом КУ-1 [48]; мембранними елементами [49]; та електрофлотаційної обробки стоків [50–53]. Слід також виділити комбіновані способи: коагуляція з наступним намагнічуванням розчину [54]; деемульгування стічних вод суспензією коагулянту отриманого електролізом залізних анодів [55]; послідовна обробка на пісколовці, нафтовловлювачі-відстійнику, флотаторі та сорбційному фільтрі [56]; усереднення, змішування з розчином $Al_2(SO_4)_3$, стабілізація рН та напірна флотація [57]; коагуляція, сорбція і флотація в активованій водній дисперсії повітря, реалізовані в одному об'ємі [58]; флотація, коагуляція, фільтрація, озонування та відділення осаду, які суміщені в одному апараті та повністю автоматизовані [59]. Спільним недоліком більшості з цих методів є складність апаратурного оформлення, в результаті чого практичного впровадження вони не отримали.

Наряду із штучно синтезованими адсорбентами, які традиційно застосовуються у процесах адсорбції з розчинів на поверхні твердих тіл (активоване вугілля, силікагелі, цеоліти), останнім часом проводиться багато досліджень та практичних впроваджень природних дисперсних мінералів в якості адсорбентів. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти проявляють високі адсорбційні, каталітичні та іонообмінні властивості, здатні селективно вилучати з водних розчинів різні класи речовин [60]. Їхня нетоксичність робить можливим використання цих реагентів для потреб різних галузей промисловості. Економічна доцільність використання природних сорбентів у різних технологічних процесах зумовлена також існуванням ефективних методів регулювання їхньої геометричної структури та хімічної природи поверхні, наявністю в Україні великих промислових родовищ і невисокою вартістю цих мінералів. Застосування адсорбційних процесів для очищення стоків особливо ефективне тому, що за порівняно невеликих затрат вдається досягти високого ступеня очищення. Це надзвичайно актуально, оскільки у зв'язку з невідпинним зростанням обсягів господарської діяльності людини, а отже, і споживання прісної води, зростають також обсяги скидів стічних вод. Дефіцит прісної води внаслідок цього зростає ще більшою мірою. Хоча за останні десятиліття на підприємствах України введено у дію велику кількість очисних

споруд, проте використані технології морально застарілі та малоефективні [60]. Тому постала нагальна потреба у розробленні сучасних високоефективних технологій комплексного очищення стічних вод за умови мінімальних затрат, але з досягненням максимального ступеня очищення стоків. Повною мірою це стосується СВКХВ, забруднених фенолами, роданідами і смолистими речовинами.

Існуючі методи сорбційного очищення стоків від органічних забруднень засновані на використанні дорогих синтетичних сорбентів, таких як синтетичні цеоліти або активоване вугілля; завдяки розвиненій мікропористій поверхні, останній є найбільш поширеним сорбентом [61]. Однак, незважаючи на високу сорбційну активність, дані сорбенти мають ряд загальних істотних недоліків, таких як дорожнеча, складність регенерації, низька механічна міцність [62]. Аналіз цін світового ринку адсорбентів наведено у табл. 1.3 [63].

Таблиця 1.3 – Вартість промислових та перспективних адсорбентів

Адсорбент	Вартість, дол.США/кг
Активоване вугілля (Filtrisorb 400)	20–22
Активований Al_2O_3	1,5–3,5
Бентоніт	0,05–0,20
Клиноптилоліт	0,14–0,29
Цеоліт природний	0,08
Доменний шлак	0,04
Хітин	15–20
Хітозан	5–10
Торф	0,04
Пенза	0,12–0,30
Червоний шлам	0,025

Природні сорбенти мають доволі велику адсорбційну ємність, яка може бути розвинена у процесі їх модифікування, доволі часто вони не потребують регенерації, на відміну від активованого вугілля та цеолітів. Ключові переваги застосування цих матеріалів наступні:

- природні сорбенти широко розповсюджені в Україні;
- природні сорбенти є доступним, недорогим матеріалом;

- адсорбційні технології з використанням природних дисперсних сорбентів забезпечують високий ступінь очищення;
- відпрацьовані природні сорбенти можливо утилізувати застосуванням у технологіях отримання інших продуктів [64].

Сорбенти на основі природних матеріалів, які мають високу сорбційну активність і невисоку вартість можуть бути отримані шляхом модифікування глинистих мінералів різними поверхнево-активними органічними речовинами. З глинистих мінералів найбільш широко використовується монтморилоніт, завдяки його високій сорбційній ємності і широким поширенням у природі в складі бентонітових порід [64].

Запатентовані технології застосування бентонітової глини для очищення стічних вод від іонів важких металів, завислих речовин, фенолу, емульсій масла у воді. У випадку очищення стічних вод від фенолу, Fe-вмісний монтморилоніт відіграє роль каталізатора процесу окислення C_6H_5OH [65], або безпосередньо адсорбенту [66] (за умови обробки його поверхні розчином солі).

У роботі [67] досліджено процес одночасного вилучення іонів Cu^{2+} та фенолу з водного розчину шляхом адсорбції органобентонітом (ОРБ) модифікованим катіонною ПАР гексадецилтриметиламоній бромідом (Z16-Mt) та напівіонною ПАР гексадецилдиметил (3-сульфонатопропил) амонієм (C16-Mt) (рис. 1.7).

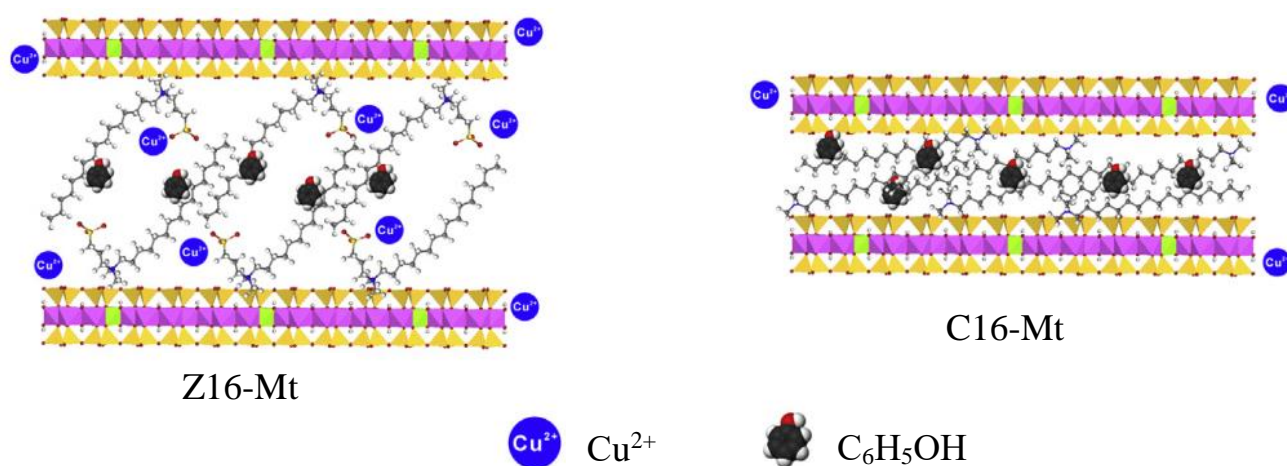


Рисунок 1.7 – Схематичне зображення сумісної адсорбції фенолу та іонів Cu^{2+} модифікованими зразками монтморилоніту

Встановлено, що обидва зразки здатні ефективно вилучати фенол з води, причому адсорбційна ємність C16-Mt є трохи більшою (14 мг/г), ніж Z16-Mt (13 мг/г) тому, що Z16-Mt є менш гідрофобним, ніж C16-Mt. З іншої сторони, C16-Mt має набагато меншу ємність по відношенню до іонів Cu^{2+} (2 мг/г) у порівнянні з природним бентонітом (6 мг/г) тому, що іони Cu^{2+} не можуть ефективно заміщувати більш крупні іони ароматичних вуглеводнів, і тому адсорбуються на краях шарів монтморилоніту [67].

В результаті досліджень закономірностей адсорбції емульсій нафтових масел у воді [68] встановлено, що адсорбційна здатність бентоніту вища ніж стандартного активованого вугілля на 30–40 %. Показано, що застосування цієї дешевої і доступної природної сировини для очищення стоків нафтопереробних заводів економічно і технічно виправдане.

У праці [69] встановлено, що шляхом заміщення іонів Na^+ в структурі бентоніту на функціональні групи поверхнево-активної речовини $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBg}$ досягається ефективна сорбція керосину, бензину, толуолу і сирої нафти. Адсорбційна ємність такої органоглини становить 4–10 г/г. Подібні результати були отримані [70] при заміщенні іонів Ca^{2+} четвертинним аміном. За дози модифікованого бентоніту 15 г/м^3 вміст масел знижується з $1,5 \text{ г/дм}^3$ до 10 г/м^3 . При сорбції емульсій масла, адсорбенти розташовуються в порядку зменшення ефективності в ряду: органо-бентоніт > кислотно-модифіковане активоване вугілля > бентоніт > активоване вугілля [71].

Для попередження ризиків для здоров'я людини, спричинених солями Алюмінію [72] пропонують використовувати в якості коагулянту-адсорбенту міських стічних вод комбінації бентоніт- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, бентоніт-цеоліт або бентоніт-вапняк. Оптимальне поєднання бентоніт-цеоліт у співвідношенні 60:40 ефективно видаляє іони Fe^{3+} (на 98 %), ХСК (на 93 %) і завислі речовини (на 95 %).

У країнах із розвиненою нафтопереробною або нафтовидобувною промисловістю ведуться активні розробки технологій очищення стічних вод забруднених нафтою або промисловими маслами на її основі з використанням глиняних матеріалів, насамперед, природних або модифікованих бентонітів.

У роботах [73,74] описано приклади ефективного використання суміші тирси, бентоніту і гашеного вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у процентному співвідношенні (79,6:15,8:4,7) для очищення води від емульсованих мастильних олив. Ефективність очищення від нафтопродуктів становить 94 %, при цьому утворюється щільна масловмісна речовина яка осідає на дно або спливає на поверхню рідини відповідно до вихідного вмісту оливи (рис. 1.8).



а – 2 г/дм³; б – 2,5 г/дм³; в – 7 г/дм³

Рисунок 1.8 – Загальний вигляд скоагульованого матеріалу в залежності від початкової концентрації мастильної оливи

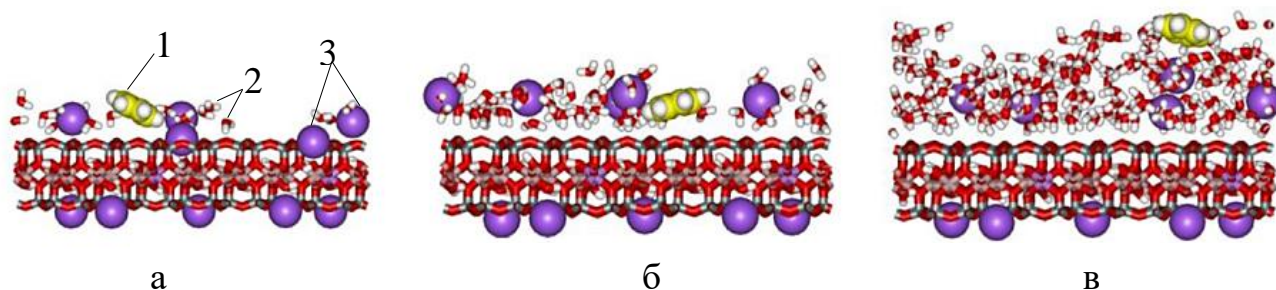
При випробуванні суміші бентоніту з тирсою при додаванні $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ для інтенсифікації процесу напірної флотації стічних вод нафтопереробного заводу отримано встановлено, що за оптимальної дози суміші (1 г/дм³ бентоніту + 0,5 г/дм³ тирси) і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ дозою 30 г/м³ досягається 97 %-ве вилучення емульсованих масел, ХСК і завислих речовин [75].

У праці [76] викладено приклади застосування бентонітової глини (з добавкою катіонного флокулянту) в якості коагулянту для очищення гірничодобувних масловмісних стічних вод. Ефективність бентоніту для обох типів стоків була в 2–3 рази вищою порівняно з традиційним FeSO_4 . Концентрація масел була знижена з 9 г/дм³ до 0,5 г/м³; рН з 8,9 до 8,2; вміст завислих речовин з 300 мг/дм³ до 2 мг/дм³.

Випадків застосування бентонітових глин для очищення СВКХВ від смолистих речовин досі не відомо, набагато частіше ведуться дослідження по

вилученню окремих поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) з модельних водних розчинів. Особливо актуальними в цій сфері є дослідження адсорбції канцерогенних ПАВ: поліциклічних вуглеводнів, зокрема, бенз(а)пірену. Результати таких досліджень дають лише наближене уявлення про закономірності адсорбції вказаних поллютантів для умов реального коксохімічного виробництва.

При дослідженні адсорбції бензолу на гідрофікованому натрієвому монтморилоніті [77] встановлено, що енергія взаємодії бензолу із глиною у міжшаровому просторі складає 3,225 еВ, в той час як енергія взаємодії на поверхні становить $-0,461$ еВ. Таким чином, адсорбція поллютанту відбувається на поверхні монтморилоніту, при чому зі збільшенням ступеня гідрофікації мінералу відбувається поступове виштовхування молекул бензолу від поверхні і його адсорбція при розбавленні знижується (рис. 1.9).



1 – C_6H_6 ; 2 – H_2O ; 3 – Na

Рисунок 1.9 – Модель адсорбції C_6H_6 на зовнішній поверхні Na-монтморилоніту у присутності 20 молекул води (а), 60 молекул води (б), 200 молекул води (в)

Результати досліджень [78] свідчать, що при сумісному вилученні фенантрону, пірену, флуорену, аценафтену з водних розчинів при застосуванні в якості адсорбенту бентоніту модифікованого цетилтриметиламонійбромідом досягається відносно низький ступінь очищення. При дозі адсорбенту 1 г/дм^3 і концентрації ПАВ у розчині 20 мг/дм^3 ступінь вилучення становить: аценафтен 49,6 %; флуорен 54,5 %; фенантрен 63,3 %; пірен 69,4 %.

В іншому дослідженні [79] застосували природний та модифікований гексадецилтриметиламонієм бентоніт для очищення води від нафталіну. Доза адсорбенту становила 0,05 г на 50 см³ розчину нафталіну з концентрацією 10 мг/дм³ при температурі 293 К. Адсорбційна ємність модифікованого бентоніту за нафталіном становила 22,45 мг/г.

При дослідженні [80] адсорбції фенантрону, пірену і бенз(а)пірену з 10-% водних розчинів при відношенні адсорбент:розчин = 1:5 в інтервалі 4–120 год при температурі 293 К як адсорбент застосували мінеральну композицію кварц-монтморилоніт. Встановлено, що коефіцієнт адсорбції такої композиції за фенантrenom складає 0,21–2,46 дм³/кг, за піреном – 0,36–3,43 дм³/кг, за бенз(а)піреном – 48–154 дм³/кг.

Застосовуючи катіонно-модифіковані глинисті мінерали (сметит, каолін, вермикуліт) у кількості 0,6 г/дм³ для адсорбції фенантрону з розчину концентрацією 0,025–1 мг/дм³ отримано наступні значення коефіцієнтів адсорбції (за ізотермою Фрейндліха) [81]:

- сметит модифікований іонами Са, К, Na – 20,72, 14,65, 13,72 дм³/кг, відповідно;
- каолін модифікований іонами Са, К, Na – 7,39, 6,83, 6,61 дм³/кг, відповідно;
- вермикуліт модифікований іонами Са, К, Na – 7,22, 7,89, 6,94 дм³/кг, відповідно.

При використанні ОРБ для адсорбції фенантрону отримані обнадійливі результати [82]. Наважка ОРБ становила 20 мг/дм³, концентрація розчину 30 мг/дм³. Ефективність очищення після 30 хв адсорбції склала 99,63 %, а адсорбційна ємність – 9,82–13,32 мг/г.

В результаті застосування бентоніту модифікованого додецилпіридинамоній хлоридом для вилучення нафталіну та фенантрону отримані такі дані [83]. При дозі бентоніту 50 мг на 25 см³ водного розчину нафталіну в інтервалі концентрацій 1,5–7,5 мг/дм³ значення коефіцієнтів адсорбції за теорією Ленгмюра 0,151–1,675 дм³/г. При дозі бентоніту 25 мг на 25 см³ водного розчину фенантрону в інтервалі

концентрацій 50–250 мкг/дм³ значення коефіцієнтів адсорбції за теорією Ленгмюра 0,426–36,184 дм³/г.

Проведені М. С. Мальованим та І. М. Петрушкою фізико-механічні дослідження підтверджують перспективність використання відпрацьованих природних сорбентів, насичених синтетичними барвниками і органічними розчинниками, для приготування будівельних сумішей на основі гіпсового в'язучого Г-7, що дає змогу знизити техногенне навантаження на довкілля і зменшити використання природних невідновних ресурсів [84].

Підводячи підсумок наведених у розділі результатів досліджень, можна зробити висновок, що бентонітові глини як у нативному, так і в модифікованому стані характеризуються високою адсорбційною ємністю по відношенню до ПАВ у випадку адсорбції з модельних розчинів. Проблема видалення ПАВ з реальних СВКХВ залишається недослідженою.

Висновки до розділу 1

1. СВКХВ містять великі кількості канцерогенних речовин органічного походження і представляють значну загрозу гідросфері та атмосфері України. Ефективне біологічне очищення цих стоків можливе тільки за умови вилучення смолистих речовин до нормативного рівня. Тому, що типові флотаційні методи зниження вмісту смолистих речовин застарілі та низькоефективні, розробка нового методу адсорбційного очищення СВКХВ є актуальним науковим завданням.

2. Глинисті мінерали є перспективними матеріалами для використання в якості сорбентів ПАВ, іонів важких металів, барвників та органічних полютантів. Їх сорбційна активність в ряді випадків порівнянна з найбільш поширеними сорбентами – активованими вугіллям і синтетичними цеолітами, а по широті поширення і вартості останні їм істотно поступаються. Світовий досвід успішного застосування бентонітових глин у процесах очищення різних типів стічних вод дозволяє рекомендувати цю сировину для очищення СВКХВ.

3. Модифікація бентонітових глин кислотами, лугами або ПАР дозволяє використовувати їх для вилучення органічних полютантів, але значно збільшує собівартість очищення. Хімічні та фізичні властивості лужної бентонітової глини у нативній формі, низька вартість і висока ефективність при очищенні різних типів масловмісних стоків обумовлює науковий інтерес з точки зору застосування її для очищення СВКХВ від смолистих речовин.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика об'єкта дослідження

Об'єкт дослідження дисертаційної роботи – процес очищення СВКХВ від смолистих речовин при застосуванні бентонітової глини охарактеризовано на основі експериментального встановлення рівноважних і кінетичних закономірностей вилучення вищезазначеного поллютанту. Для досліджень використовувались стічні води, що надходять на УБХО ПрАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське), які характеризувались наступними показниками (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні характеристики досліджуваних СВКХВ

Показник	Значення	Показник	Значення
Смолисті речовини, мг/дм ³	265	Завислі речовини, мг/дм ³	520
Феноли, мг/дм ³	395	ХПК, мг(О ₂)/дм ³	4800
Роданіди, мг/дм ³	381	рН	8,2
Ціаніди, мг/дм ³	27	Густина, кг/м ³	993
Амоніак загальний, мг/дм ³	234	В'язкість, мПа·с	0,774
Забарвлення		Темно-коричневе, непрозоре	

Як видно з табл. 2.1, вміст основних забруднюючих речовин у досліджуваних стічних водах відповідав середньо-нормативному у галузі із незначним перевищенням нормативного вмісту смолистих речовин [85].

В загальному випадку, процес очищення СВКХВ полягає в їх попередньому механічному очищенні з подальшим біологічним очищенням за допомогою фенол-руйнуючих мікроорганізмів. Механічне очищення полягає в безпосередньому звільненні стічних вод від смолистих речовин та масел до їх вмісту не більше 25 г/м³. Біологічне очищення стічних вод – це перетворення розчинених органічних речовин (фенолів, роданідів, ціанідів) у мінеральні сполуки за рахунок

об'єднану насосну станцію 3, куди каналізаційними трубопроводами надходять також фенольні води з зрівняльного резервуара 2, сепараторна вода смолопереробного цеху і зливної води. У преаератори 5 і 6 насосом подається стічна вода з цеху УХПК. Сюди ж насосом подається стічна вода з об'єднаної насосної станції УБХО 3. Схемою передбачено відведення частини стоків, у зрівняльний резервуар 2. З преаераторів стічна вода самопливом надходить у чотири паралельно працюючих первинних відстійника (смоловідстійники) 7,8,9,10, де відстоюється на протязі не менше 6 годин для видалення з неї смолистих речовин та масел, які осідають на дно апарату або спливають на поверхню рідини, залежно від їх щільності.

Для інтенсифікації процесу очищення від зважених речовин і зниження токсичності ціанідів запроектовано застосування коагулянту FeSO_4 з розрахунку 30–50 г чистого продукту на 1 м^3 стічних вод і флокулянту поліакриламід (ПАА) з розрахунку 1 г чистого продукту на 1 м^3 стічних вод. Коагулянт у вигляді 2–5 % розчину насосами-дозаторами подається у преаератори в обсязі 40 % і у флотатори в обсязі 30 % на кожний апарат. 0,1 % розчин ПАА дозується: 40 % в преаератори і по 30 % у кожний флотатор.

Осаджена смола збирається на дні відстійника і у міру накопичення подається насосом в збірник смол 14 або збірник смол та масел 15. Легкі масла, що спливали на поверхню води, збираються в лоток і самопливом надходять у збірник масел 16 або збірник смол та масел 15.

Освітлена в смоловідстійниках стічна вода самопливом зливається в збірник 19, з якого насосом 21 через напірний бак 17 подається у флотатор 13. У флотаторі методом напірної флотації вода очищається від залишків легких масел. Масляна піна, котра утворюється на поверхні води, видаляється шкребками у лоток і далі самопливом надходить в збірник масел 15 або 16. Диспергування повітря у воді досягається за допомогою системи «ежектор-насос-напірний бак». Кількість повітря, що надходить на всмоктуючий патрубок насоса 21 від повітродувок 24 регулюється вентилем, встановленим на засувці нагнітання насоса. Тиск у напірному баку становить $4\text{--}6 \text{ кг/см}^2$.

Після флотатора 13 фенольна стічна вода надходить через збірник 20 подається у холодильник 23, де в міжтрубному просторі охолоджується оборотною водою до температури 301–312 К. Стічна вода з холодильника подається у флотатор 12, де знову піддається напірній флотації. Після цього стічна вода подається в усереднювач-предаеротенк для біологічного очищення.

Станом на сьогодні, апаратура для реагентної обробки стічних вод розчинами FeSO_4 і ПАА перебуває у непрацюючому стані в результаті корозійного руйнування. Метод напірної флотації є низькоефективними, адже при тривалості очищення від 20–40 хв можливе вилучення не більше 65 % смолистих речовин [102]. Таким чином, основним методом зниження вмісту смолистих речовин на підприємстві залишається відстоювання, яке в поєднанні з напірною флотацією не здатне забезпечити доведення концентрації даного політанта до нормативного рівня.

Максимальна концентрація смолистих речовин у воді, згідно з галузевими нормативними документами [86–88], на вході до УБХО становить $< 200 \text{ г/м}^3$; після флотаторів – $< 25 \text{ г/м}^3$. При цьому, за даними лабораторного контролю, відбуваються суттєві перевищення нормативного вмісту смолистих речовин протягом тривалого часу. У табл. 2.2 представлено вміст смолистих речовин у стічних водах ПрАТ «Дніпровський КХЗ» [89].

Таблиця 2.2 – Вміст смолистих речовин у стічних водах, котрі надходять на УБХО та у стічних водах після флотаторів за 2016 рік

Місяць	Концентрація, мг/дм^3		Кількість випадків перевищень нормативного вмісту, діб/місяць	
	вихідна	після флотаторів	вихідна	після флотаторів
1	2	3	4	5
Січень	451	30	4	1
Лютий	298	30	6	6
Березень	567	77	1	9
Квітень	565	42	13	12
Травень	531	45	13	13
Червень	330	37	6	11
Липень	346	36	12	6

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4	5
Серпень	320	58	10	38
Вересень	783	54	13	5
Жовтень	469	43	13	6
Листопад	266	52	4	2
Грудень	760	36	5	4

Дані лабораторного контролю показують, що на підприємстві кожного місяця мають місце випадки перевищення нормативної концентрації смолистих речовин у 2–3,5 рази у кількості від 1 до 38 разів на місяць, у вихідних водах та після флотаторів. Причому, перевищення вмісту смолистих речовин на вході до УБХО призводить, як правило, до перевищення його після флотаторів. Різкі коливання вмісту смолистих речовин погіршують процес біологічного очищення фенольної води від фенолів, роданідів і ціанідів. Біоценоз мікроорганізмів активного мулу, які розкладають ці сполуки вкрай вразливий до збільшення концентрації даного поллютанту тому, що смолисті речовини покривають пластівці активного мулу щільною плівкою, яка перекриває доступ кисню до бактерій [90]. В кінцевому рахунку не забезпечується потрібний ступінь очищення від фенолів і недостатньо очищені води подаються на гасіння коксу, забруднюючи, тим самим, атмосферу. Для підтримки мікроорганізмів активного мулу в життєздатному стані необхідно підтримувати концентрацію смолистих речовин після стадії механічної очищення на рівні $< 25 \text{ мг/дм}^3$. Загальна динаміка коливань середньомісячного вмісту смолистих речовин (додаток А) відображає циклічність перевищень нормативного вмісту протягом року. Це зумовлює необхідність застосування додаткових методів зниження вмісту смолистих речовин для забезпечення нормального функціонування УБХО і недопущення потрапляння канцерогенних речовин в атмосферу при мокрому гасінні коксу.

СВКХВ, у тому числі конденсат первинних газових холодильників та надсмольна вода газозбірникового циклу, містять значну кількість смол та масел в диспергованому стані (розмір часток 1–50 мкм) [91]. Ці стоки відносяться до ліофобних низько концентрованих емульсій типу «масло у воді» з концентрацією смолистих речовин 0,01–0,20 % мас. (рис. 2.2) [92].

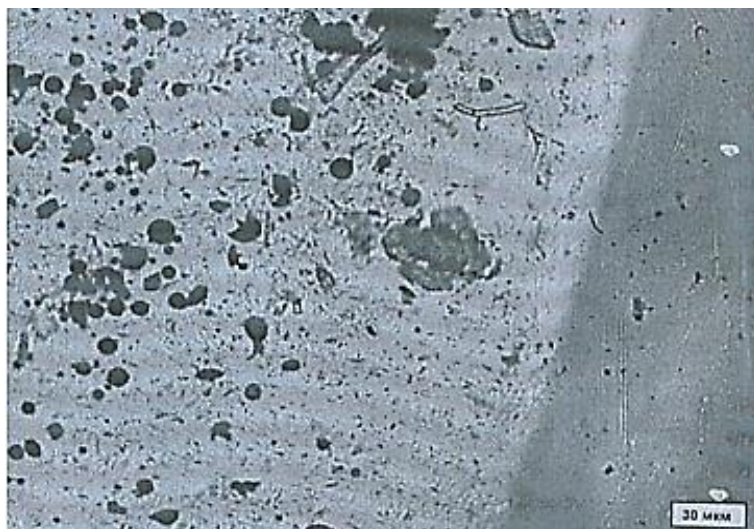


Рисунок 2.2 – Характерний знімок емульсованих смолистих речовин [92]

Надсмольна вода, що утворюється при охолодженні прямого коксового газу, поглинає NH_3 , CO_2 , H_2S , HCN , феноли, піридинові основи, смоли й масла: загальний солевміст складає $35\text{--}45\text{ г/дм}^3$. СВКХВ містять значну кількість смол та масел у вигляді емульсій. Дисперсна фаза смолистих речовин представлена, головним чином, нафталіном та його похідними (причому переважає α -метилнафталін). Сумарна концентрація смолистих речовин може становити від $0,3$ до $2,2\text{ г/дм}^3$ [93]. Наявність смолистих речовин в стічних водах ускладнює експлуатацію обладнання. Відкладаючись всередині ємностей, трубопроводів, аміачних колон та знефенолюючих скруберах, вони знижують ефективність технологічних процесів.

Виробництво коксу є процесом із доведеною для людини канцерогенністю тому, що наявність ПАВ доведено як у технологічних водах, так і в повітрі робочої зони у випадку мокрого гасіння коксу [94]. Надсмольні води, які є основним джерелом надходження смолистих речовин до стічних вод, окрім різноманітних ПАВ додатково містять значні кількості летких речовин: амоніаку, фенолу та бензолу [95]. В цілому, на основі досліджень українських та зарубіжних науковців [90–97], можна зробити висновок, що основними компонентами смолистих речовин є α -метилнафталін, нафталін та деякі інші ПАВ. При цьому, ідентифікація смолистої фази є складним завданням – на сьогодні вдалося встановити компонентний склад трохи більше ніж 50 % дисперсної фази СВКХВ [93]. Ускладнює це завдання те, що вміст тих чи інших ПАВ напряду залежить від типу сировини (вугілля), і тому є

змінним. Для подальших розрахунків превалюючим компонентом смолистих речовин прийнято α -метилнафталін тому, що за даними [90–97] більшості дослідників його вміст у дисперсній фазі стічних вод, які надходять на УБХО більшості коксохімічних заводів, становить приблизно 87 %.

2.2 Характеристики використаних реагентів

Як коагулянти застосовано технічні ферум(III) хлорид $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4147-74), та алюміній гідроксохлорид «Полвак-68» $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ (ТУ У 19155069.001-1999). Як флокулянти застосовано товарні катіонний Extraflock P 70 та аніонний Extraflock N 160 на основі поліакриламід, виробництва ВАТ ПХЗ «Коагулянт» (ТУ У 24.1-19155069-014-2011). Характеристики даних флокулянтів представлені у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристики флокулянтів Extraflock

Найменування показнику	P 70	N 160
Зовнішній вигляд	Порошкоподібний, білого кольору	
Насипна густина, г/см ³	0,80±0,05	
В'язкість робочого розчину конц. 0,5%, мПа·с	415±50	1200±50

У роботі використовувалась зразки бентонітової глини двох типів виробництва ТОВ «Фільтр Пром Компані» (ТУ У 320.00136751.032-99), Черкаського родовища. Визначення хімічного складу глини проводилося методом рентген-флуоресцентного аналізу на багатоканальному рентгенівському спектрометрі ElvaX. Хімічний склад зразків бентонітової глини наведено у табл. 2.4 [98].

Таблиця 2.4 – Хімічний склад бентонітової глини

Елемент	Вміст, % (мас.)	
	Зразок 1	Зразок 2
1	2	3
Al	23,756	19,512
Si	69,872	66,988
Na	2,908	0,262

Продовження табл. 2.4

1	2	3
K	1,006	0,211
Ca	1,072	2,341
Fe	1,243	7,927
Mn	0,087	0,094
Zn	0,007	0,009
Rb	0,002	0,002
Sr	0,028	0,055
Ti	0,001	2,572
Zr	0,011	0,016
Sn	0,007	0,011

На основі вмісту лужних (Na+K) та лужноземельних (Ca) металів, зразок 1 бентонітової глини віднесено до лужного типу, а зразок 2 – до лужноземельного типу.

Визначення гранулометричного складу порошкоподібних бентонітових глин виконувалось за стандартною методикою [99]. Фракційний розподіл часток бентонітових глин наведено у табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Гранулометричний склад зразків бентонітової глини

Розмір фракції, мм	Вміст, %	
	Лужна бентонітова глина	Лужноземельна бентонітова глина
>1,00	0,06	2,66
1,00-0,50	0,11	9,35
0,50-0,25	1,52	15,04
0,25-0,10	82,84	36,60
0,10-0,05	14,57	36,15
<0,05	0,90	0,20

У зразку лужної бентонітової глини явно переважає середньодисперсна фракція (0,10–0,25 мм), в той час, як для лужноземельної глини характерним є більш рівномірний розподіл із відносним максимумом в області дрібнодисперсних фракцій (0,05–0,25 мм). За фракційним складом, лужна бентонітова глина має переваги для використання в якості адсорбенту для очищення стічних вод, адже набагато менше пилить та розпушується.

Методика активації бентонітової глини

Кислотна активація зразків бентонітової глини проводилась у такій послідовності. 200 см³ розчину 0,4 М НСІ додавали до 50 г природної лужної бентонітової глини. Суміш перемішували з інтенсивністю 200 об/хв протягом 3 год. Після цього суміш центрифугували протягом 15 хв при частоті обертів 1500 об/хв. Потім активований зразок промивали декілька разів дистильованою водою до досягнення $\text{pH} \approx 7$ та зникнення залишкової концентрації іонів Cl^- (відсутність осаду при додаванні 1,7 % розчину AgNO_3). Отриманий зразок кисло-модифікованого бентоніту (КБ) висушували у сушильній шафі при температурі 373 К протягом 2 год [100].

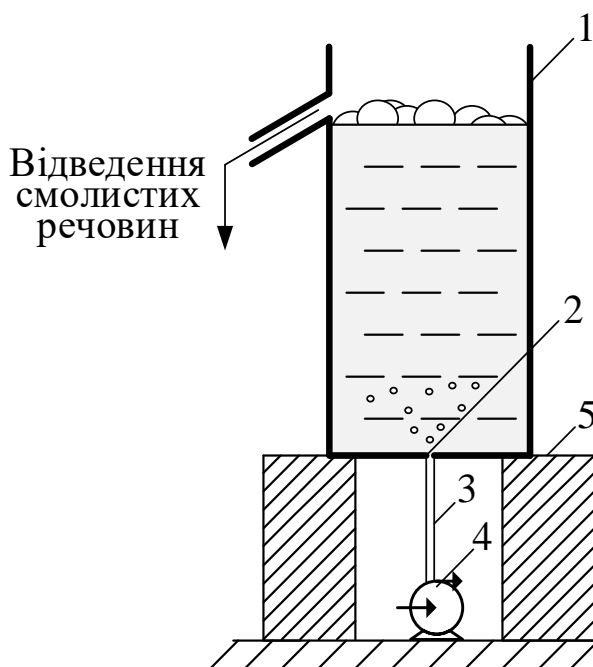
Основна активація виконувалась наступним чином. Зразок природної лужної бентонітової глини масою 40 г перемішували із 200 см³ розчином 0,4 М NaOH протягом 3 год. Масове співвідношення глина:розчин лугу дорівнювало 1:5. Частота обертів мішалки – 200 об/хв. Потім суміш поміщали у центрифугу на 15 хв, задавали інтенсивність 1500 об/хв, після чого активований бентоніт промивали дистильованою водою до досягнення нейтральної реакції розчину ($\text{pH} \approx 7$). Отриманий зразок основно-модифікованого бентоніту (ОБ) висушували у сушильній шафі при температурі 373 К протягом 2 год [100].

2.3 Методи дослідження

Досліджували наступні методи очищення СВКХВ від смолистих речовин: коагуляція, флокуляція, адсорбція (адгезія) [89, 98, 101–112].

Методика проведення очищення СВКХВ з використанням методу коагуляції при пневматичному перемішуванні

Доза коагулянтів становила 50 мг/дм³ основної діючої речовини ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ та FeCl_3 , відповідно) при інтенсивності подачі повітря рівній 0,5 м³/м³ і об'ємі стічної води 0,5 дм³. Процес очищення стічних вод від смолистих речовин проводили на лабораторній установці, принципова схема якої представлена на рис. 2.3 [102].



1 – реактор; 2 – диспергатор; 3 – з’єднувальна трубка; 4 – компресор; 5 – підставка

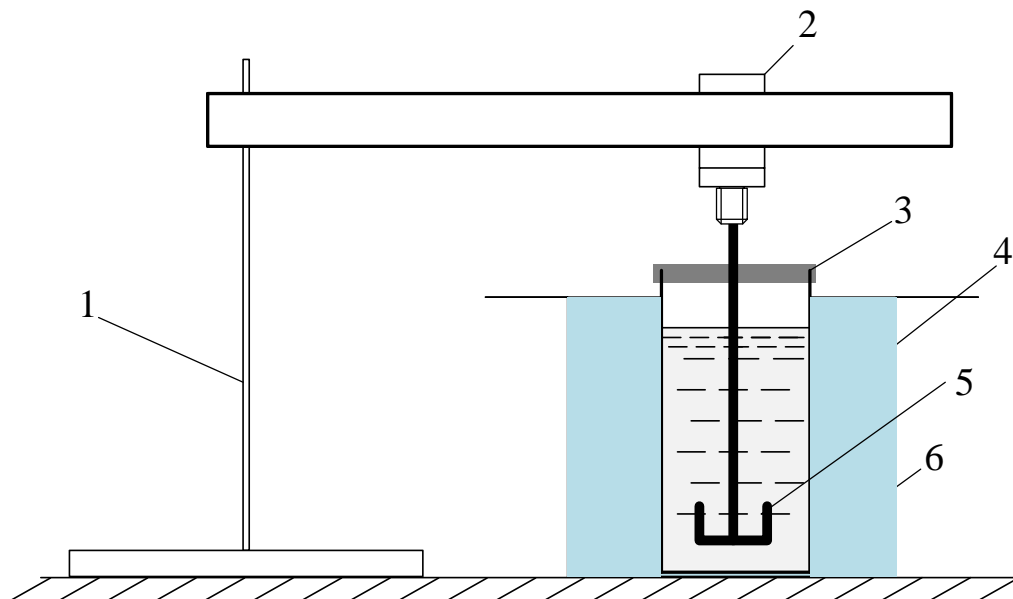
Рисунок 2.3 – Принципова схема лабораторної установки коагуляційного очищення СВКХВ від смолистих речовин

Перемішування коагулянтів із стічною водою здійснювалось пневматично шляхом барботування повітря крізь диспергатори – скляні фільтри Шотта № 2. Тривалість барботування становила 20 хв, після чого очищена вода разом зі шламом підлягала седиментаційному аналізу. Смолисті речовини відводились разом з піною з поверхні рідини, а в очищеній воді (з верхніх шарів рідини) визначали вміст смолистих речовин.

Експериментально встановлено, що у випадку використання бентонітової глини для очищення стічних вод, метод перемішування за рахунок барботування повітря є недоцільним тому, що при цьому відбувається винос часток глини з води і зчеплення їх із стінками реактору. При цьому, ефективність очищення зі збільшенням інтенсивності подачі повітря зменшується. Таким чином, в подальших дослідженнях застосовано метод механічного перемішування стічної рідини з бентонітовою глиною і флокулянтном з наступним відділенням смолистих речовин разом з осадам.

Методика проведення очищення СВКХВ при механічному перемішуванні

Принципова схема лабораторної установки на якій досліджували процес вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною та флокулянтами представлена на рис. 2.4.



1 – штатив; 2 – електродвигун постійного струму з регулятором обертів;
3 – кришка; 4 – термостат; 5 – лопаті мішалки; 6 – реакційна посудина

Рисунок 2.4 – Принципова схема лабораторної установки адгезійно-флокуляційного очищення СВКХВ від смолистих речовин

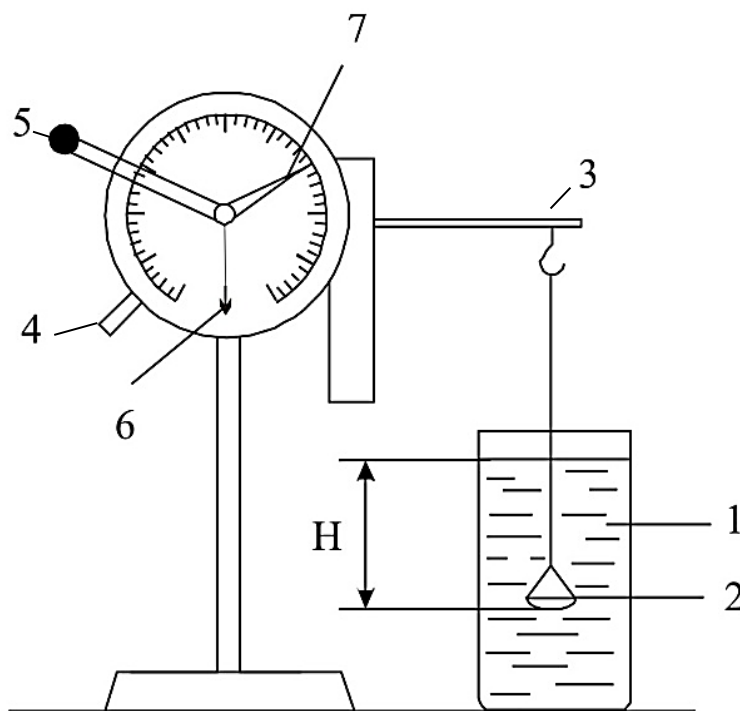
Дослідження вилучення смолистих речовин у статичних умовах виконували у реакторі об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$ за інтенсивності перемішування від 50 до 400 об/хв, доза флокулянту Extraflock P 70 становила $2\text{--}6 \text{ мг/дм}^3$; доза бентонітової глини – $50\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$. Глину застосували як з додаванням флокулянту, так і окремо. Процес проводили до моменту утворення чітко помітного осаду і прояснення СВКХВ. Після цього воду разом із осадом загальним об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$ піддавали седиментаційному аналізу [112].

При дослідженні флокуляції СВКХВ води із застосуванням Extraflock P 70 дозою 4 мг/дм^3 використовували методику Jar-Test [113], згідно з якою протягом перших 60 с інтенсивність перемішування становила 350 об/хв, а протягом наступних 20 хв – $50\text{--}60$ об/хв. Після цього очищену стічну воду разом з осадом ще

раз перемішували в режимі 350 об/хв на протязі 15 с і заливали у скляну ємність висотою ≈ 25 см, котра розташовувалась у термостаті, для виконання седиментаційного аналізу. У ході експериментів температуру стічних вод підтримували на рівні $273\text{--}343 \pm 2$ К у термостаті. рН коригували шляхом введення відповідних кількостей розчину 1 М NaOH або 1 М H₂SO₄.

2.4 Методика виконання седиментаційного аналізу дисперсної фази стічних вод коксохімічного виробництва

Седиментаційний аналіз дисперсної фази стічних вод проводили за типовою методикою [114]. В ємність із суспензією (отриманою в результаті очищення СВКХВ одним з методів) протягом 5 с поміщали чашечку торсійних терезів на глибину $H = 0,155$ м. Масу седиментованих політант-вмісних агрегатів вимірювали з інтервалами 15–60 с. Застосовували торсійні терези III класу точності ВТ-500 з лімітом зважування 0,5 г та абсолютною похибкою $\pm 10^{-3}$ г (рис. 2.5).



1 – скляна ємність для суспензії; 2 – шалька; 3 – коромисло терезів;
4 – аретир; 5 – важіль; 6 – показчик рівноваги; 7 – стрілка терезів

Рисунок 2.5 – Принципова схема установки для седиментаційного аналізу

Виходячи з того, що на сферичну частку, що осаджується у в'язкому середовищі, діють три сили: спрямована вниз сила тяжіння та дві сили, спрямовані вгору: сила Архімеда та сила в'язкого опору (сила Стокса), рівняння (2.1), що описує сукупну дію цих трьох сил представляли наступним чином [115]:

$$\frac{4\pi r^3}{3} \rho g = \frac{4\pi r^3}{3} \rho_0 g + 6\pi \eta u \quad (2.1)$$

після перетворення якого отримали рівняння (2.2), за яким розраховували швидкість руху політант-вмісних агрегатів [14]:

$$u = \frac{2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} r^2 \quad (2.2)$$

де u – швидкість осідання агрегату, м/с; ρ та ρ_0 – густина, відповідно, дисперсної фази та дисперсійного середовища, кг/м³; g – прискорення сили тяжіння, м/с²; η – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с; r – еквівалентний радіус сферичного агрегату, м.

За відомими характеристиками дисперсійного середовища (ρ_0, η), дисперсної фази (ρ), а також швидкістю осадження політант-вмісних агрегатів дисперсної фази u , шляхом перетворення рівняння (2.2) отримано рівняння (2.3), за яким розраховували радіус окремого агрегату r :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (2.3)$$

Рівняння (3) можна спростити, якщо об'єднати всі сталі величини у об'єднану константу K . В результаті було одержане робоче рівняння (2.4):

$$r = K\sqrt{u} \quad (2.4)$$

в якому швидкість осідання політант-вмісних агрегатів u дорівнює відношенню висоти H (м) до тривалості τ (с) осадження (обидві величини визначали експериментально).

На основі даних, отриманих при використанні торсійних терезів, побудовано седиментаційну криву – залежність маси політант-вмісних агрегатів m , котрі осіли, від часу осідання τ . Далі криву графічно оброблено для побудови диференціальної та інтегральної кривих розподілу політант-вмісних агрегатів за розмірами [115].

Густину поллютант-вмісних агрегатів обчислювали на основі значень густини сухої дисперсної фази з урахуванням її вологості за правилом адитивності. Вологість осадів визначали гравіметричним методом, шляхом висушування за температури 105 °С до постійної маси. Оскільки при використанні різних реагентів значення густини та в'язкості дисперсійного середовища практично не змінювалось, то значення константи K рівняння (2.4) визначалось, в основному, густиною сухої дисперсійної фази, значення якої знайдено пікнометричним методом [116].

2.5 Методика визначення масової концентрації завислих речовин гравіметричним способом

Для встановлення масової концентрації завислих речовин використано стандартну методику [117] кількісного хімічного аналізу різних типів стічних вод гравіметричним методом. Методика розповсюджується на наступні об'єкти аналізу: води питні; води природні; води стічні виробничі, господарсько-побутові, зливові та очищені. Діапазон вимірювань вмісту завислих та прокалених завислих речовин від 0,5 до 5000 мг/дм³.

Методика визначення завислих речовин заснована на виділенні їх з проби шляхом фільтрування суспензії через попередньо зважений паперовий фільтр і визначенні маси осаду на фільтрі висушеного до сталої маси при $T = 105 \pm 2$ °С. Вміст завислих речовин розраховували за формулою:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 1000, \quad (2.5)$$

де X – вміст завислих речовин, мг/дм³;

m_2 – маса бюкса з паперовим фільтром із завислими речовинами, г;

m_1 – маса бюкса з підготовленим паперовим фільтром, г;

V – об'єм проби води, взятої для аналізу, дм³.

Методика забезпечує одержання результатів вимірювань з похибкою δ , що не перевищує ± 5 %, при довірчій імовірності $P = 0,95$ [117].

2.6 Методика визначення масової концентрації смолистих речовин фотометричним методом

Для встановлення вмісту смолистих речовин (сумарних смол та масел), що екстрагуються, у стічних і технологічних водах коксохімічного виробництва в діапазоні масових концентрацій від 0,5 мг/дм³ до 1500 мг/дм³ використано атестовану методику [118], розроблену ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут» (УХІН). Метод вимірювання масової концентрації смолистих речовин, що екстрагуються, ґрунтується на екстракції їх із аналізованої води органічним розчинником (толуолом, бензолом, тощо) і вимірюванні світлопоглинання (оптичної густини) екстракту на фотоколориметрі за довжини хвилі 400 нм. Масову концентрацію речовин, що екстрагуються, в пробі води знайдено за градувальним графіком, виходячи з об'єму відібраної води.

Масову концентрацію речовин, що екстрагуються, у стічних водах (Y), мг/дм³ розраховували за формулою:

$$Y = \frac{C \cdot 50}{V}, \quad (2.6)$$

де C – концентрація речовин, що екстрагуються, знайдена за градувальним графіком, мг/дм³;

50 – об'єм мірних колб, в яких готували розчини для побудови градувального графіку, см³;

V – об'єм проби, взятої для визначення, см³.

При визначенні масової концентрації смолистих речовин (смол і масел), що екстрагуються, у СВКХВ за даної методикою у вказаному діапазоні гарантується відносна похибка вимірювання $\delta \leq 4 \%$, при довірчій імовірності $P = 0,95$ [118].

2.7 Методика розрахунку рівноважних і термодинамічних параметрів вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною

Для описання механізму вилучення смолистих речовин зі СВКХВ при

використанні бентонітової глини застосовано постулати теорії молекулярної адсорбції з розчинів [119–124]. При цьому вважали, що вилучення смолистих речовин зі СВКХВ відбувалось, в значній мірі, за рахунок адгезії, оскільки, як показують численні дослідження [1, 121, 125, 128, 130, 139], більша частина смолистих речовин знаходиться в розчині у емульсованому стані, і невелика кількість – у розчиненому. Тому узагальнений механізм вилучення смолистих речовин розглядали як сорбційно-адгезійний.

Методика обробки експериментальних даних для визначення рівноважних параметрів адсорбції

Експериментально адсорбцію смолистих речовин бентонітовою глиною (окремо, і при додаванні флокулянту) досліджували шляхом вимірювання молярної концентрації смолистих речовин до контакту з адсорбентом, та після досягнення адсорбційної рівноваги за формулою [119]:

$$a = \frac{(c_0 - c_s)V}{m}, \quad (2.7)$$

де a – кількість адсорбованої речовини одиницею маси адсорбента, моль/г;

c_0 – початкова концентрація адсорбтиву, моль/дм³;

c_s – концентрація адсорбтиву в очищеній воді, (рівноважна) моль/дм³;

m – маса адсорбента, г;

V – об'єм розчину, в якому протікає адсорбція, дм³.

Залежність молекулярної адсорбції від рівноважної концентрації адсорбтиву задовільно описується ізотермою адсорбції Фрейндліха (в області середніх концентрацій адсорбтиву) [120]:

$$a = \beta c_s^{1/n}, \quad (2.8)$$

де β і n – відповідно, коефіцієнт і показник адсорбції, суто емпіричні постійні [121].

Постійні β і n ізотерми Фрейндліха знаходили методом логарифмування рівняння (2.8). У координатах $\ln a - \ln c_s$ рівняння (2.8) являє прямою, котра не проходить через початок координат. Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює $1/n$, а відрізок, що відтинався при екстраполяції експериментальної

прямої на осі ординат – $\ln \beta$.

Ізотерма Арановича [122] є модифікацією ізотерми БЕТ, котра поширюється на більш широкий інтервал концентрацій адсорбтиву $0,03 < c_s/c_0 < 0,85$:

$$a = \frac{a_{\infty} C^* \frac{c_s}{c_0}}{\left(1 + C^* \frac{c_s}{c_0}\right) \left(1 - \frac{c_s}{c_0}\right)^{0,5}}. \quad (2.9)$$

де C^* – константа, що характеризує енергію взаємодії першого шару молекул адсорбтиву з поверхнею адсорбенту;

a – кількість речовини, котра сорбована одиницею маси адсорбента (абсолютна адсорбція), моль/г;

a_{∞} – граничне значення адсорбції, моль/г.

Константи, котрі фігурують у рівняннях ізотерм адсорбції, знаходили на основі дослідних даних. Для цього рівняння (2.8, 2.9) представляли у вигляді прямих у відповідних координатах. Наближення експериментальних точок до таких прямих характеризувало ступінь застосовності відповідного рівняння до даного виду адсорбції у заданому інтервалі концентрацій (виражали як величину достовірності апроксимації R^2).

У координатах « $\frac{C_s/C_0}{a(1-C_s/C_0)} - C_s/C_0$ » ізотерма Арановича виражається

прямою лінією, що дозволило за відрізком, котрий відсікається на осі ординат, і тангенсу кута нахилу до осі абсцис розрахувати a_{∞} і константу C^* . Значення константи C^* розраховували за наступною формулою:

$$C^* = e^{\frac{Q_I - Q_L}{RT}}, \quad (2.10)$$

де e – основа натурального логарифму;

Q_I – теплота адсорбції першого шару адсорбату, Дж·моль⁻¹;

Q_L – теплота конденсації адсорбату, Дж·моль⁻¹;

R – універсальна газова стала, Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

T – абсолютна температура, К.

Різницю $Q_I - Q_L$ називають чистою теплотою адсорбції речовини у першому

шарі.

Питому поверхню адсорбентів визначали за формулою [125, 126]:

$$S = a_{\infty} N_A \omega \cdot 10^{-18}, \quad (2.11)$$

де S – питома площа поверхні адсорбенту, м²/г;

a_{∞} – граничне значення адсорбції, моль/г;

N_A – число Авогадро, $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

ω – площа (елементарний «посадковий» майданчик) молекули адсорбату, нм².

Тому, що смолисті речовини є слабкими електролітами, частина їх адсорбується на поверхні бентоніту у вигляді молекул. При розрахунках ω , прийнято що адсорбовані молекули мають якомога компактнішу гексагональну упаковку, як у об'ємних рідких фазах. При цьому, молекули смолистих речовин (ПАВ) розташовуються паралельно до поверхні адсорбенту [127]. Розрахунок майданчику, котрий припадає на одну молекулу у заповненому моношарі на поверхні бентонітової глини виконано за формулою, запропонованою Брунауером та Емметом [125, 126]:

$$\omega = 1,091 \left(\frac{M}{N_A \rho} \right)^{2/3}, \quad (2.12)$$

де M – молярна маса адсорбату, г/моль;

ρ – густина адсорбату у рідкому стані, г/см³.

Розраховане за формулою (2.11) значення ω смолистих речовин (0,8 нм²) добре узгоджується з отриманими раніше експериментальними даними [125, 128] для інших органічних ароматичних речовин з подібною будовою молекули.

Методика визначення енергетичних параметрів адсорбції

На основі експериментальних залежностей рівноважних параметрів адсорбції визначено вільну енергію Гіббса, ентальпію та ентропію. Алгоритм їх розрахунку був наступним [129].

Зазначені вище енергетичні параметри пов'язані співвідношенням

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S. \quad (2.13)$$

де ΔG – зміна енергії Гіббса при адсорбції, Дж·моль⁻¹;

ΔH – ентальпія (теплота) адсорбції, Дж·моль;

ΔS – ентропія адсорбції, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Зміну енергії Гіббса розраховано за рівнянням ізотерми Вант-Гоффа

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (2.14)$$

де K – константа адсорбції.

Враховуючи, що ΔH слабо залежить від температури, після інтегрування рівняння ізобари Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.15)$$

одержано

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (2.16)$$

Вираз (2.16) є рівнянням прямої в координатах $\ln K - 1/T$, а кутовий коефіцієнт цієї прямої – $\text{tg } \alpha$ дорівнює співвідношенню $(-\Delta H/R)$:

$$-\frac{\Delta H}{R} = \text{tg } \alpha, \quad (2.17)$$

звідки одержано:

$$\Delta H = -R \cdot \text{tg } \alpha. \quad (2.18)$$

Ентропію процесу адсорбції легко розрахувати, якщо відомі ΔH і ΔG :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\Delta H + RT \ln K}{T}. \quad (2.19)$$

Таким чином, на основі значень енергетичних параметрів адсорбції було отримано можливість охарактеризувати глибину і напрям адсорбційного процесу.

Методика розрахунку кінетики адсорбції смолистих речовин зі СВКХВ

Для визначення швидкості масопереносу використане рівняння зовнішньодифузійної кінетики адсорбції [130]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -\frac{D_M}{V_3} \oint \frac{\partial c}{\partial n} dS, \quad (2.20)$$

де $\frac{\partial a}{\partial t}$ – швидкість адсорбції;

D_M – коефіцієнт молекулярної дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$;

V_3 – об'єм зерна адсорбенту, м^3 ;

n – нормаль до поверхні зерна;

dS – елемент зовнішньої поверхні зерна адсорбенту, по якому виконується інтегрування.

Тому, що визначення $\partial c / \partial n$ є досить складним, прийнято вважати [130], що:

$$-\frac{D_M}{V_3} \oint \frac{\partial c}{\partial n} dS = S_0 \beta^* (c_0 - c_{II}), \quad (2.21)$$

де S_0 – питома зовнішня поверхня зерен адсорбенту, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

β^* – коефіцієнт зовнішнього масопереносу розрахований на одиницю зовнішньої поверхні зерна адсорбента, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$;

c_0 – концентрація речовини у розчині, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

c_{II} – концентрація речовини на поверхні зерна адсорбента, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Тому, що на зовнішній поверхні адсорбенту адсорбційна рівновага настає практично миттєво, c_{II} можна розрахувати за рівнянням ізотерми адсорбції. Для таких умов рівняння кінетики набуває вигляду [130, 131]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta (c_0 - c_{\text{рівн}}), \quad (2.22)$$

де β – коефіцієнт зовнішнього масопереносу, котрий характеризує швидкість поглинання речовини одиницею об'єму адсорбента, с^{-1} . З величиною β^* коефіцієнт β пов'язаний залежністю $\beta = \beta^* S_0$. Величина β^* являє собою швидкість процесу масопереносу при градієнті концентрацій, що дорівнює одиниці за одиницю часу через одиницю поверхні контакту фаз. Вона залежить від умов здійснення контакту рідини і адсорбенту, а також від розміру (ефективного радіусу) зерна адсорбенту і його пористості [130, 131, 139].

Основною ознакою того, що процес адсорбції визначається зовнішньодифузійним масопереносом є залежність швидкості адсорбції від гідродинамічного режиму. Коефіцієнт зовнішнього масопереносу практично не залежить від питомої адсорбції і початкової концентрації розчину. Складність встановлення лімітуючої стадії (зовнішньодифузійної або внутрішньодифузійної) масопереносу зумовлена тим, що по мірі наближення адсорбції до рівноваги і в

залежності від гідродинамічних умов співвідношення між швидкостями зовнішньо- та внутрішньодифузійного масопереносу змінюється.

Відомо декілька емпіричних та експериментальних методів знаходження лімітуючого виду масопереносу. У дослідженнях І.М. Петрушки, М.С. Мальованого та Я.М. Гумницького для описання зовнішньодифузійної кінетики адсорбції синтетичних барвників [132–134] (аніонного червоного 8С; активного алого 4ЖТ); іонів Cu^{2+} [135, 136]; іонів NH_4^+ [137]; гексану [60, 138] природними дисперсними сорбентами (бентонітом, глауконітом, палигорськітом та цеолітами) з водних розчинів застосовано теорію локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними перемішуючими пристроями при розчиненні твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного пограничного шару. Згідно до запропонованої ними моделі, теоретичний коефіцієнт масовіддачі (м/с) розраховується за формулою [60, 132–138]:

$$\beta^* = 0,267(\varepsilon_0 \nu)^{0,25} Sc^{-0,75}, \quad (2.23)$$

де ε_0 – усереднене значення питомої енергії дисипації, Вт/кг;

ν – кінематична в'язкість рідини, $\text{м}^2/\text{с}$;

$Sc = \nu/D_M$ – критерій Шмідта;

D_M – коефіцієнт молекулярної дифузії полютанта в розчині, $\text{м}^2/\text{с}$.

Найбільш надійно і відносно просто розмежування областей зовнішньої та внутрішньої дифузії виконується за методикою, описаною у працях А.М. Когановського і Н.А. Мешкової-Клименко [130, 131, 139]. Методика заснована на тому, що рішення системи рівнянь, котрі описують зовнішньодифузійну кінетику адсорбції речовини з постійного замкнутого об'єму (в умовах, коли в міру наближення до адсорбційної рівноваги концентрація розчину поступово зменшується), дозволяє отримати рівняння, яке пов'язує відносне наближення адсорбції до рівноваги з безрозмірною величиною T , пропорційною часу протікання процесу τ [131]:

$$T = A\beta\tau, \quad (2.24)$$

де $A = (V_3/V_P + 1/K_T)$;

V_3 – сумарний об'єм маси адсорбенту, м^3 ;

V_P – об'єм розчину, що контактує з адсорбентом, м³;

K_Γ – константа Генрі.

В умовах адсорбції зі сталого замкненого об'єму рідини, в якому концентрація поступово зменшується з c_0 до $c_{\text{рівн.}}$, рівняння матеріального балансу має вигляд [131]:

$$-V_P \frac{dc}{dt} = V_3 \frac{da}{dt}. \quad (2.25)$$

Для сталих значень адсорбції отримане співвідношення [131]:

$$T/\tau = A\beta = (V_3/V_P + 1/K_\Gamma)\beta. \quad (2.26)$$

Поки графік залежності T від τ дійсно є прямою, швидкість адсорбції контролюється зовнішнім масопереносом.

Коефіцієнт зовнішнього масопереносу β може бути віднесений до одиниці зовнішньої поверхні адсорбента (поверхневий) або до одиниці його об'єму (об'ємний). Зв'язок коефіцієнту зовнішнього масопереносу із гідродинамічними та дифузійними критеріями Рейнольдса, Нуссельта і Прандтля виражається емпіричною залежністю, отриману А.М. Когановським на основі теорії локальної ізотропної турбулентності розвинутої Колмогоровим [130, 131, 139]:

$$\text{Nu} = 0,504 \left(\frac{\varepsilon d_3^4}{\nu^3} \right)^{0,206} \text{Pr}^{0,333}, \quad (2.27)$$

де $\varepsilon = N/V_P \rho_P$ – питома енергія дисипації (розсіювання), котра витрачається на перемішування одиниці маси рідини з адсорбентом, Вт/кг;

ν – кінематична в'язкість рідини, м²/с;

d_3 – діаметр зерна адсорбенту, м;

$\text{Pr} = \nu/D_M$ – критерій Прандтля;

D_M – коефіцієнт молекулярної дифузії полютанта в розчині, см²/с.

Коефіцієнт молекулярної дифузії смолистих речовин в СВКХВ розраховано за рівнянням Уїлкі та Чанга [140]:

$$D_M = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} T (XM)^{0,5}}{\eta V_M^{0,6}}, \quad (2.28)$$

де T – температура, К;

X – безрозмірний параметр асоціації молекул у розчиннику (якщо розчинником є вода $X = 2,6$);

M – молярна маса полютанта, моль/г;

η – в'язкість розчинника, мПа·с;

V_M – молярний об'єм розчиненої речовини при її нормальній температурі кипіння, см³/моль.

Значення питомої енергії дисипації в одиниці маси рідини, що перемішувалась, розраховано за формулою [140]:

$$\varepsilon = \frac{N}{V_p \rho_p}, \quad (2.29)$$

де N – потужність, що витрачається на перемішування, Вт;

ρ_p – середня густина суспензії, кг/м³;

V_p – об'єм рідини, що перемішується, м³.

Потужність, що витрачається на перемішування, розраховано за формулою [140]:

$$N = K_N \rho_p n^3 d_M^5, \quad (2.30)$$

де K_N – критерій потужності, який залежить від критерія Рейнольдса ($Re = \rho_p n d_M^2 / \eta$); $K_N = 0,94$;

d_M – діаметр мішалки, м;

n – частота обертів мішалки, с⁻¹.

Оскільки $Nu = \beta^* d_3 / D_M$, отримано наступний вираз [139]:

$$\beta^* = \frac{0,504 D_M}{d_3} \left(\frac{\varepsilon d_3^4}{\nu^3} \right)^{0,206} Pr^{0,333}, \quad (2.31)$$

де β^* – поверхневий коефіцієнт зовнішнього масопереносу, котрий характеризує швидкість поглинання речовини одиницею поверхні адсорбента, м/с.

Максимальне відхилення кореляції, заданої рівнянням (2.31) від експериментальних даних не перевищує 15 % [139]. Таким чином, рівняння (2.31) може використовуватись при розрахунках адсорбційних апаратів, обладнаних мішалками, незалежно від геометричних розмірів, типу перемішуючих пристроїв та структури молекул органічних речовин, котрі адсорбуються з води.

2.8 Методика планування та математичної обробки результатів експериментів

За наявності широкого діапазону варіювання параметрів впливу на процес доцільно застосувати методику планування експериментів для вирішення поставленого завдання із необхідною точністю. Для визначення оптимальних параметрів ведення процесу очищення СВКХВ від смолистих речовин застосовано методику повного факторного експерименту [140]. Дана методика слугує для отримання математичного описання у вигляді відрізка ряду Тейлора, обмеженого лінійною частиною розкладу і членами, які містять добутки факторів у першому ступені. В результаті отримують рівняння локальної ділянки поверхні відгуку, яке визначено інтервалами варіювання. На основі повного факторного експерименту математична модель може бути записана у вигляді рівняння регресії:

$$Y_0 = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n + b_{12}X_1X_2 + \dots + b_{(n-1)n}X_{n-1}X_n, \quad (2.32)$$

де b_i – коефіцієнт регресії.

Метод повного факторного експерименту дає можливість отримати математичну модель у деякій локальній області значень вихідних змінних. При цьому, змінні виражаються як фактори впливу на цільову функцію (у даному випадку цільова функція – концентрація смолистих речовин в очищеній воді).

В якості факторів, від яких залежить цільова функція (Y), мг/дм³, обрано наступні: X_1 – температура СВКХВ, К; X_2 – рН СВКХВ; X_3 – доза Extraflock P 70, мг/дм³; X_4 – доза природної лужної бентонітової глини, мг/дм³; X_5 – початкова концентрація смолистих речовин, мг/дм³. Для визначення коефіцієнтів регресії усі фактори варіюються на двох рівнях, які відповідають значенням змінних +1 і -1. Основний рівень, інтервали варіювання і границі області плану експерименту наведені в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Натуральні значення факторів

Рівні факторів	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
$+\alpha = +2$	55	8,5	6	200	500

Продовження табл. 2.6

Рівні факторів	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
+1	52,5	8,25	5	162,5	400
Центр – 0	50	8,0	4	125	300
–1	47,5	7,75	3	87,5	200
$-\alpha = -2$	45	7,5	2	50	100
Крок – Δ	2,5	0,25	1	37,5	100

Загальна кількість дослідів N при проведенні повного факторного експерименту становила 2^n , де n – кількість змінних. Легко зрозуміти, що у даному дослідженні $N = 32$. Додатково проведено дослід для «зоряних плечей» $-\alpha$ і $+\alpha$ кожного з параметрів (загальним числом 10). При цьому, значення інших чотирьох параметрів становили z_j^0 . Також проведено вісім контрольних дослідів для значень параметрів, які лежать у центрі плану (0). План повного факторного експерименту представлений у табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – План повного факторного експерименту

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	-1
3	1	1	1	-1	1
4	1	1	1	-1	-1
5	1	1	-1	1	1
6	1	1	-1	1	-1
7	1	1	-1	-1	1
8	1	1	-1	-1	-1
9	1	-1	1	1	1
10	1	-1	1	1	-1
11	1	-1	1	-1	1
12	1	-1	1	-1	-1
13	1	-1	-1	1	1

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
14	1	-1	-1	1	-1
15	1	-1	-1	-1	1
16	1	-1	-1	-1	-1
17	-1	1	1	1	1
18	-1	1	1	1	-1
19	-1	1	1	-1	1
20	-1	1	1	-1	-1
21	-1	1	-1	1	1
22	-1	1	-1	1	-1
23	-1	1	-1	-1	1
24	-1	1	-1	-1	-1
25	-1	-1	1	1	1
26	-1	-1	1	1	-1

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
27	-1	-1	1	-1	1
28	-1	-1	1	-1	-1
29	-1	-1	-1	1	1
30	-1	-1	-1	1	-1
31	-1	-1	-1	-1	1
32	-1	-1	-1	-1	-1
33	2	0	0	0	0
34	-2	0	0	0	0
35	0	2	0	0	0
36	0	-2	0	0	0
37	0	0	2	0	0
38	0	0	-2	0	0
39	0	0	0	2	0

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
40	0	0	0	-2	0
41	0	0	0	0	2
42	0	0	0	0	-2
43	0	0	0	0	0

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
44	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
48	0	0	0	0	0
49	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0

Перевірка значимості коефіцієнтів рівняння регресії виконувалась за критерієм Стюдента згідно з умовою [140]:

$$|b| \geq \frac{S_y^2}{n} t, \quad (2.33)$$

де b – значення коефіцієнту кореляції;

S_y^2 – залишкова дисперсія;

n – кількість дослідів;

t – табличне значення критерію Стюдента [141].

Адекватність отриманого рівняння перевірено за допомогою критерію Фішера [141]. В результаті математичної обробки експериментальних даних з використанням пакету Statistica 10 [142], отримано апроксимаційну залежність у вигляді рівняння регресії другого порядку і графічні залежності вихідного параметру від вхідних у формі 3D графіків (поверхонь відгуку). Побудова діаграм і розрахунок значень достовірності апроксимації виконувалися з використанням Microsoft Excel 2016 [142].

Висновки до розділу 2

1. Недостатня ефективність існуючої технології механічного очищення СВКХВ на ПрАТ «Дніпровський КХЗ» призводить до періодичних перевищень нормативного вмісту смолистих речовин у стоках, які надходять на УБХО у 4–5 разів, а також у стоках, що подаються на стадію біологічного очищення (у 2–10 разів). В результаті відбувається порушення роботи аеротенків, недостатньо очищені води подаються на гасіння коксу або відводяться до каналізаційної мережі.

2. Основним компонентом дисперсної фази СВКХВ є α -метилнафталін, що в значній мірі визначає фізичні та хімічні властивості смолистих речовин у процесах очищення води.

3. Визначення концентрації смолистих і завислих речовин у СВКХВ здійснювалось за атестованими методиками, що забезпечило похибку вимірювань $\pm 5\%$. Встановлення радіусу полютант-вмісних агрегатів при очищенні СВКХВ від смолистих речовин виконувалось з використанням седиментаційного аналізу.

4. Вилучення смолистих речовин при використанні бентонітової глини розглядалось як змішаний адгезійно-сорбційний процес, при якому процеси адгезії та адсорбції, протікаючи одночасно, накладались одне на одне. Для кількісного описання рівноважних та термодинамічних параметрів адсорбційної складової процесу застосовували теорії Фрейндліха та Арановича.

5. Для визначення лімітуючої стадії адгезійно-сорбційного вилучення смолистих речовин та визначення коефіцієнтів масопереносу виконували з використанням результатів робіт А.М. Когановського і Н.А. Мешкової-Клименко. Встановлення оптимальної дози бентонітової глини і катіонного флокулянту виконувалось за результатами проведення повного факторного експерименту.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН

3.1 Визначення раціонального типу бентонітової глини та флокулянту для сумісного застосування при вилученні смолистих речовин

Фізико-хімічні властивості зразків бентонітової глини досліджено за стандартними методиками [143, 144]. Основні характеристики глини, котрі визначають доцільність застосування їх в якості адсорбенту, наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Фізико-хімічні характеристики зразків природної бентонітової глини

Показник	Лужний бентоніт	Лужноземельний бентоніт
pH 5%-ої суспензії	7,7	9,8
Істинна густина, кг/м ³	2199	2340
Насипна густина, кг/м ³	1150	412
Втрата маси при прокалюванні, %	11,2	1,0
Масова частка води, %	11,7	3,0
Показник адсорбції за метиленовим синім, мг/г	280	50
Ємність катіонного обміну, мг-екв/г	87,5	15,6

Використання великих доз лужноземельного бентоніту у воду зумовлює суттєве підвищення pH, що при очищенні стічних вод у більшості випадків є недоцільним. Лужний бентоніт, підвищує pH води у набагато меншій мірі (особливо в умовах очищення стоків на УБХО, де pH стоків становить ≈ 8). Істинна густина обох зразків не виходить за межі типових значень для монтморилонітових глин, тоді як насипна густина зразку лужноземельного бентоніту є вельми низькою. Це у поєднанні з його доволі дрібнодисперсним фракційним складом надає йому пілоподібних властивостей та ускладнює його промислове застосування. Лужний

бентоніт позбавлений подібних недоліків (майже не пилить, добре транспортується). Причиною низького вмісту води у зразку лужноземельного бентоніту і його мінімальних втрат маси при прокалюванні є високий вміст важкоплавких оксидів Fe_2O_3 і TiO_2 . При цьому, вміст металів, здатних до обміну у водному середовищі (Na, K, Ca) у цьому зразку менший, ніж у лужному, тому його адсорбційні властивості набагато нижчі. Насамперед, це стосується показника адсорбції (280 мг/г лужної глини проти 50 мг/г лужноземельної глини), і ємності катіонного обміну, яка відображає теоретичну кількість вилучених забруднюючих речовин. Таким чином, природна лужна бентонітова глиня за адсорбційними властивостями має перевагу перед лужноземельною глиною.

В результаті активації отримано зразки бентонітової глини з наступними фізико-хімічними характеристиками (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Фізико-хімічні характеристики зразків активованої бентонітової глини

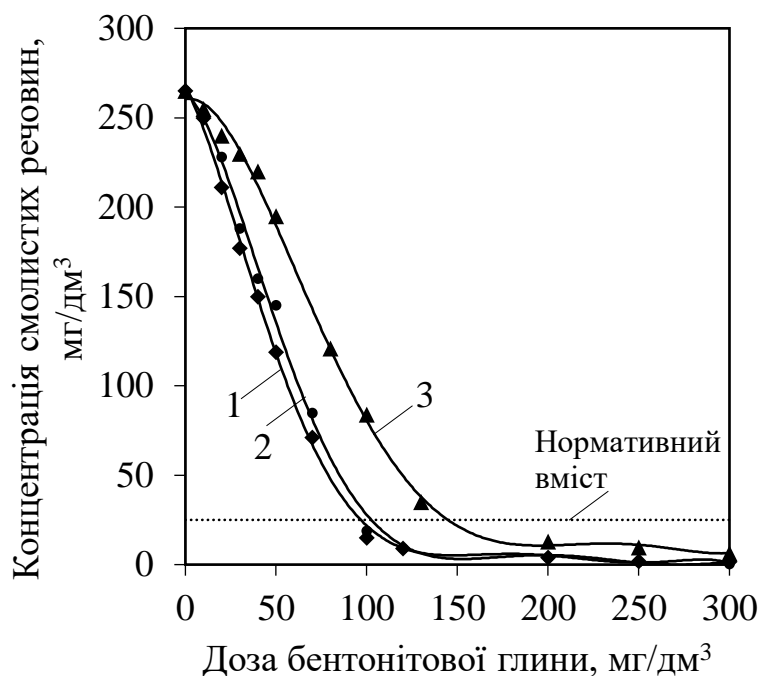
Показник	КБ	ОБ
pH 5%-суспензії	7,1	10
Істинна густина, кг/м ³	2032	2066
Насипна густина, кг/м ³	813	735
Втрата маси при прокалюванні, %	9,9	10,2
Масова частка води, %	11,1	11,2
Показник адсорбції за метиленовим синім, мг/г	286	255
Ємність катіонного обміну, мг-екв/г	89,3	79,9

Встановлено, що активація бентонітової глини в обох випадках обумовлює зниження істинної густини глини на 6,0–7,5 % за рахунок розчинення частини силікатної складової мінералу. В результаті активації отримано зразки, кожний з яких поряд з дрібною фракцією містив визначену кількість крупних часток великої міцності, що зумовило розбіжності у насипній густині зразків. В усіх випадках активація призвела до скорочення втрат маси глини при прокалюванні та масової долі води в силу початкових умов активації. Кислотна активація майже не змінила

адсорбційні властивості зразків по відношенню до метиленового синього: показник адсорбції та ємність катіонного обміну активованої глини збільшились на 2 %. Основна активація призвела до зниження зазначених показників на 5–13 %, ймовірно, за рахунок впровадження до каркасу бентоніту речовин або іонів, котрим характерна слабка взаємодія із великими молекулами типу метиленового синього. Таким чином, лужна бентонітова глина за адсорбційними властивостями не тільки переважає лужноземельну глину, а наближається за цим показником до зразків кисло- та основно-активованої глини (табл. 3.1, 3.2).

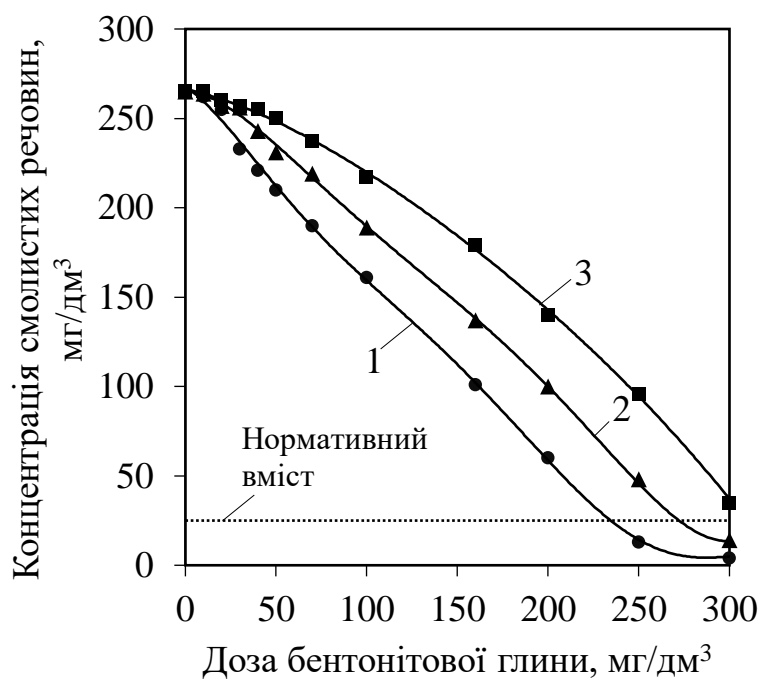
Дослідженнями [102, 107–109] доведено можливість зниження концентрації смолистих речовин при флотації із застосуванням $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ або FeCl_3 з 217 мг/дм³ до 10 мг/дм³. Але при цьому утворюється осад, котрий не має доцільних шляхів утилізації. Також доведено, що солі Al та Fe пришвидшують перебіг процесів корозії сталевих апаратур [145]. Усе перераховане, а також висока вартість коагулянтів, в значній мірі обмежує можливості застосування методу реагентної флотації. Тому основні дослідження були сфокусовані на очищенні стічних вод бентонітовою глиною з додаванням флокулянтів, в якості яких було обрано поліакриламідні, завдяки широкого асортименту їх модифікацій (аніонні, катіонні, неіонногенні), прийнятних екологічних та санітарно-гігієнічних показників, високої флокулюючої здатності, відносно невисокої вартості.

Визначено тип флокулянту, який дозволив забезпечити нормативний вміст смолистих речовин при мінімальній витраті бентонітової глини. Для цього використано два типи промислових флокулянтів на основі ПАА: катіонний Extraflock Р 70 і аніонний Extraflock N 160, кожний у кількості 2–6 мг/дм³. Макромолекули Extraflock здатні до ефективної флокуляції систем, частинки яких мають гідрофільну поверхню. В якості адсорбенту використовували лужну бентонітову глину тому, що її фізичні та адсорбційні властивості суттєво переважають аналогічні властивості лужноземельної бентонітової глини (табл. 3.1). Залежність вмісту смолистих речовин в очищеній воді від дози лужної бентонітової глини та флокулянтів Extraflock наведена на рис. 3.1–3.2.



1 – 6 мг/дм³; 2 – 4 мг/дм³; 3 – 2 мг/дм³

Рисунок 3.1 – Залежність вмісту смолистих речовин від дози природної лужної бентонітової глини та флокулянту Extraflock P 70



1 – 6 мг/дм³; 2 – 4 мг/дм³; 3 – 2 мг/дм³

Рисунок 3.2 – Залежність вмісту смолистих речовин від дози природної лужної бентонітової глини та флокулянту Extraflock N 160

Аналізуючи експериментальні данні на рис. 3.1 і 3.2 стає зрозуміло, що використання катіонного Extraflock P 70 набагато більш доцільне ніж використання аніонного Extraflock N 160. Обидва флокулянти по-різному впливають на ступінь вилучення смолистих речовин: при використанні Extraflock P 70 доза бентонітової глини, котра забезпечує досягнення необхідного ступеня очищення, становить 100–110 мг/дм³, а при застосуванні Extraflock N 160 доза зростає у 2,5–3,0 рази і становить 230–320 мг/дм³. Характерним є те, що аніонний флокулянт діє на глинисту суспензію менш ефективно, ніж катіонний, вірогідно тому, що дисперсні частки бентонітових глин у водному середовищі несуть в основному негативний заряд [146]. Це пояснює ефективність застосування катіонного флокулянту Extraflock P 70.

У подальших дослідженнях використовували природну лужну бентонітову глину з додаванням катіонного флокулянту Extraflock P 70.

3.2 Визначення оптимальної дози природної бентонітової глини і Extraflock P 70 за результатами повного факторного експерименту

Знайдену експериментальним шляхом оптимальну дозу бентонітової глини та дозу Extraflock P 70 перевірено у більш широкому інтервалі початкових концентрацій смолистих речовин та інших параметрів впливу на процес (з максимальним наближенням до промислових умов) [87]. Виконане математичне описання [103, 104] процесу очищення СВКХВ при застосуванні лужної бентонітової глини з додаванням Extraflock P70. У табл. 3.3 представлено результати повного факторного експерименту у вигляді двох функцій: експериментально визначеної концентрації смолистих речовин в очищеній воді (функція Y) і концентрації смолистих речовин, розрахованої за рівнянням (3.1) (функція Y_o).

Таблиця 3.3 – Результати повного факторного експерименту по очищенню СВКХВ від смолистих речовин

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y	Y_o
1	52,5	8,25	5	162,5	400	47	50
2	52,5	8,25	5	162,5	200	12	13
3	52,5	8,25	5	87,5	400	55	58
4	52,5	8,25	5	87,5	200	14	15
5	52,5	8,25	3	162,5	400	48	50
6	52,5	8,25	3	162,5	200	12	13
7	52,5	8,25	3	87,5	400	55	58
8	52,5	8,25	3	87,5	200	14	15
9	52,5	7,75	5	162,5	400	36	38
10	52,5	7,75	5	162,5	200	9	10
11	52,5	7,75	5	87,5	400	46	50
12	52,5	7,75	5	87,5	200	12	12
13	52,5	7,75	3	162,5	400	45	48
14	52,5	7,75	3	162,5	200	11	12
15	52,5	7,75	3	87,5	400	58	62
16	52,5	7,75	3	87,5	200	15	16
17	47,5	8,25	5	162,5	400	47	51
18	47,5	8,25	5	162,5	200	12	13
19	47,5	8,25	5	87,5	400	55	59
20	47,5	8,25	5	87,5	200	14	15
21	47,5	8,25	3	162,5	400	48	51
22	47,5	8,25	3	162,5	200	12	13
23	47,5	8,25	3	87,5	400	55	59
24	47,5	8,25	3	87,5	200	14	15
25	47,5	7,75	5	162,5	400	36	33

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y	Y_o
26	47,5	7,75	5	162,5	200	9	10
27	47,5	7,75	5	87,5	400	46	50
28	47,5	7,75	5	87,5	200	12	13
29	47,5	7,75	3	162,5	400	45	42
30	47,5	7,75	3	162,5	200	11	12
31	47,5	7,75	3	87,5	400	58	62
32	47,5	7,75	3	87,5	200	15	14
33	55,0	8,00	4	125	300	19	21
34	45,0	8,00	4	125	300	19	21
35	50,0	8,50	4	125	300	18	19
36	50,0	7,50	4	125	300	14	15
37	50,0	8,00	6	125	300	52	56
38	50,0	8,00	2	125	300	66	61
39	50,0	8,00	4	200	300	16	14
40	50,0	8,00	4	50	300	23	25
41	50,0	8,00	4	125	500	76	82
42	50,0	8,00	4	125	100	5	5
43	50,0	8,00	4	125	300	93	99
44	50,0	8,00	4	125	300	93	99
45	50,0	8,00	4	125	300	92	97
46	50,0	8,00	4	125	300	91	96
47	50,0	8,00	4	125	300	92	87
48	50,0	8,00	4	125	300	91	85
49	50,0	8,00	4	125	300	92	98
50	50,0	8,00	4	125	300	92	86

В результаті обробки експериментальних даних у програмі Statistica, визначено значущі параметри впливу на процес. Відповідно до табличного значення критерію Стюдента, яке для умов експерименту становить 0,132, значущими параметрами є доза бентонітової глини (X_3), доза Extraflock P70 (X_4) та початковий вміст смолистих речовин (X_5). Зі збільшенням перших двох параметрів вміст смолистих речовин в очищеній воді зменшується, а при збільшенні останнього параметру – зростає. Головним параметром, від якого залежить ефективність процесу очищення є X_5 – його коефіцієнт кореляції становить 0,6073. Коефіцієнти кореляції параметрів X_3 і X_4 становлять, відповідно, $-0,2611$ і $-0,3259$, що доводить значення впливу дози обох речовин на ступінь вилучення поллютанту. Температура і рН водного середовища, згідно з результатами моделювання, впливають на процес очищення несуттєво. Коефіцієнти кореляції параметрів X_1 і X_2 становлять, відповідно, $-0,0234$ і $0,0318$.

Слід зазначити, що дана модель є адекватною *промисловим умовам очищення*, котрі лише незначно змінюються протягом року [86, 87]. У більш широкому діапазоні варіювання параметрів впливу на процес (рис. 3.19–3.23) кожен параметр суттєво впливає на тривалість очищення та на концентрацію смолистих речовин в очищеній воді.

Рівняння регресії другого порядку, яке дозволяє розрахувати концентрацію смолистих речовин в очищеній воді на основі їх початкового вмісту, рН стоків, дози бентонітової глини і дози Extraflock P 70, має наступний вигляд [103]:

$$\begin{aligned} Y_0 = & -29,7349 + 10,2937 \cdot X_2 - 4,0493 \cdot X_3 - \\ & -0,0239 \cdot X_4 + 0,0069 \cdot X_5 - 0,7059 \cdot X_2^2 + 0,2793 \cdot X_3^2 + \\ & + 0,2212 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,0027 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,0001 \cdot X_3 \cdot X_4 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Середня відносна похибка рівняння (3.1) становить 8,2 %, стандартне відхилення 5,7 %. Обидва значення знаходяться у допустимих межах [141].

Адекватність рівняння (3.1) перевірено за критерієм Фішера [141]:

$$F_p \leq F, \quad (3.2)$$

де F_p – розрахункове значення критерію Фішера;

F – табличне значення критерію Фішера.

Розрахункове значення критерію Фішера визначали за формулою:

$$F_p = \frac{S_3^2}{S_6^2}, \quad (3.3)$$

де S_3^2 – залишкова дисперсія;

S_6^2 – дисперсія відтворюваності.

Залишкову дисперсію розраховували за формулою [141]:

$$S_3^2 = \frac{\sum_{i=1}^{50} (Y_0 - \bar{Y})^2}{n - l}, \quad (3.4)$$

де Y_0 – розрахункове значення концентрації смолистих речовин в очищеній воді, мг/дм³;

\bar{Y} – середнє значення розрахункової концентрації смолистих речовин в очищеній воді, мг/дм³;

n – обсяг вибірки;

l – кількість коефіцієнтів у рівнянні регресії.

Дисперсію відтворюваності розраховували за формулою [141]:

$$S_6^2 = \frac{\sum_{i=1}^{50} (Y - \bar{Y})^2}{m}, \quad (3.5)$$

де Y – експериментальне значення концентрації смолистих речовин в очищеній воді, мг/дм³;

m – число ступенів свободи.

Для рівняння (3.1) отримані наступні значення:

$$S_3^2 = \frac{43893,92}{50 - 10} = 1097,35$$

$$S_6^2 = \frac{42179,84}{4} = 10545$$

$$F_p = \frac{1097,35}{10545} = 0,104064$$

За табличними даними [142] визначено, що $F = 1,1126$. Тому у підсумку:

$$0,1041 \leq 1,1126.$$

Рівняння (3.1) є адекватним експериментальним даним.

З метою наочного представлення отриманих експериментальних даних та визначення інтервалів оптимальних значень доз бентонітової глини і Extraflock Р 70, для значимих параметрів побудовані поверхні відгуку, котрі представлені на рис. 3.3–3.5. Під час варіювання будь-яких двох параметрів, значення третього підтримувалось на рівні оптимального значення [103].

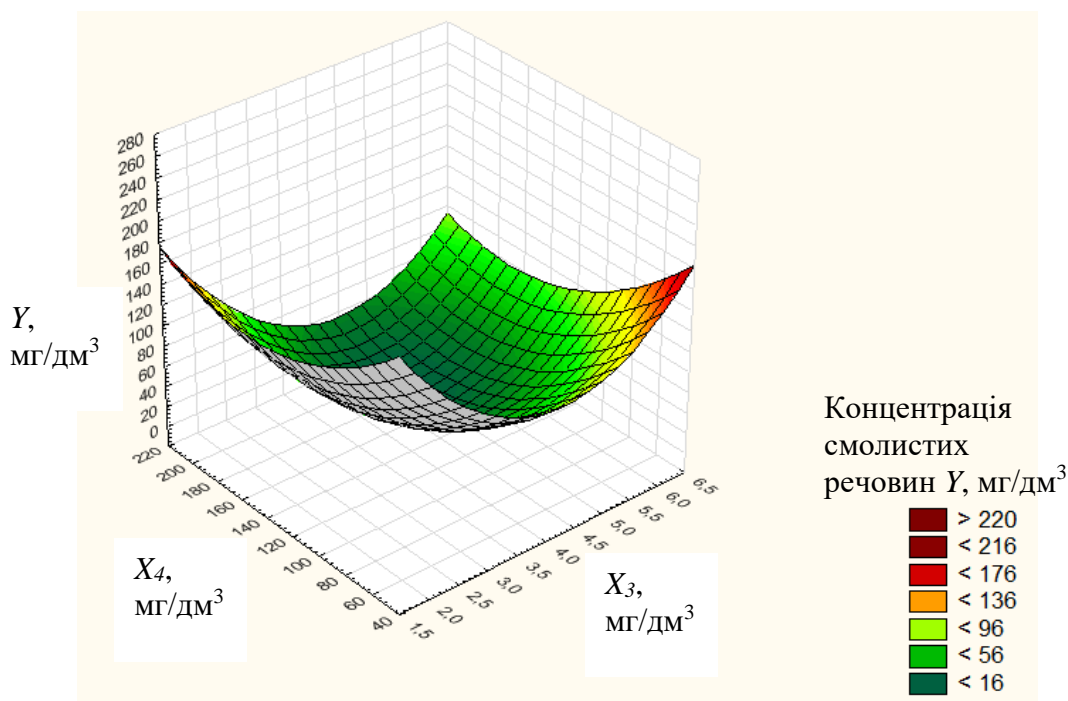


Рисунок 3.3 – Поверхня відгуку для визначення сумісного впливу дози Extraflock Р 70 (X_3) і дози бентонітової глини (X_4) на концентрацію смолистих речовин в очищеній воді (Y)

$$(Y = 444,3951 - 128,875 \cdot X_3 - 1,7629 \cdot X_4 + 15,3565 \cdot X_3^2 - 0,0477 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,0061 \cdot X_4^2)$$

З рис. 3.3 видно, що існує оптимальна доза бентонітової глини та доза Extraflock Р 70, поєднання яких забезпечує мінімальну концентрацію смолистих речовин в очищеній воді. Значення цієї дози для бентонітової глини знаходиться в межах 100–150 мг/дм³, для Extraflock Р70 – в межах 4,0–4,5 мг/дм³. Нормативний вміст політанту в очищеній воді досягається при дозі бентонітової глини рівній 100 мг/дм³ та дозі Extraflock Р 70 рівній 4 мг/дм³, відповідно [103].

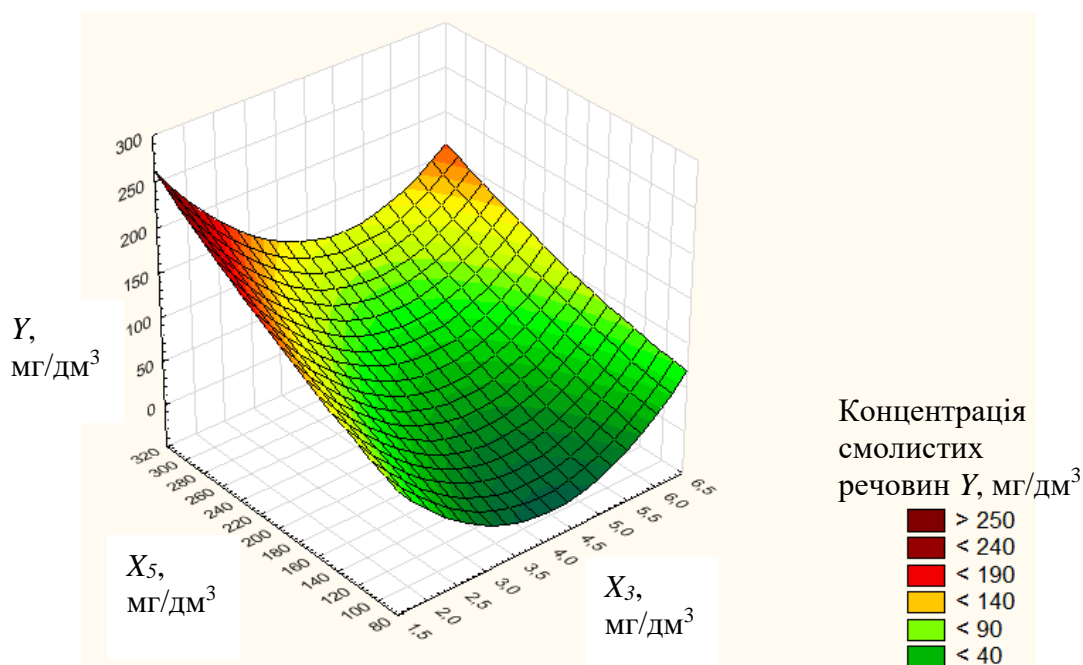


Рисунок 3.4 – Поверхня відгуку для визначення сумісного впливу дози Extraflock P 70 (X_3) і початкового вмісту смолистих речовин (X_5) на концентрацію смолистих речовин в очищеній воді (Y)

$$(Y = 200,4753 - 121,8148 \cdot X_3 + 0,5019 \cdot X_5 + 15,3565 \cdot X_3^2 - 0,0651 \cdot X_3 \cdot X_5 + 0,0008 \cdot X_5^2)$$

Аналіз рис. 3.4 підтверджує той факт, що оптимальна доза Extraflock P 70 становить ≈ 4 мг/дм³ в усьому інтервалі початкових концентрацій політванту. Це забезпечує ефективність очищення 94–96 %. Також можна помітити, що при збільшенні оптимальної дози Extraflock P 70 понад 4,5 мг/дм³ і при зменшенні дози менше 3,75 мг/дм³ ефективність очищення знижується до 55 %. У першому випадку зниження ефективності вилучення політванту пов'язане з перенасиченням поверхні глини мікрофазою флокулянту, що викликає стабілізацію дисперсної фази СВКХВ (яку становлять емульсовані частинки смолистих речовин та різні мінеральні та органічні включення) за рахунок стеричного ентропійного фактору, зумовленого просторовою взаємодією макромолекулярних ланцюгів [151]. У другому випадку зменшення ступеня очищення стоків обумовлене занадто малою дозою Extraflock P 70, недостатньою для ефективного утворення політвант-вмісних агрегатів з часток бентонітової глини.

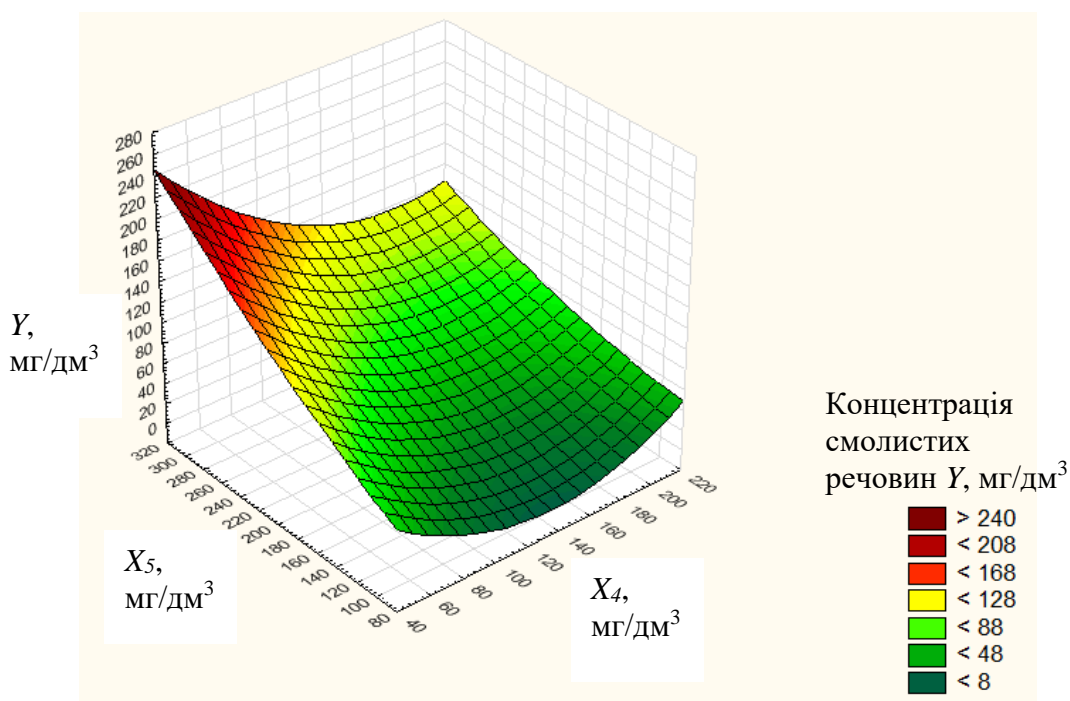


Рисунок 3.5 – Поверхня відгуку для визначення сумісного впливу дози бентонітової глини (X_4) і початкового вмісту смолистих речовин (X_5) на концентрацію смолистих речовин в очищеній воді (Y)

$$(Y = 64,4969 - 1,427 \cdot X_4 + 0,506 \cdot X_5 + 0,0061 \cdot X_4^2 - 0,0026 \cdot X_4 \cdot X_5 + 0,0008 \cdot X_5^2)$$

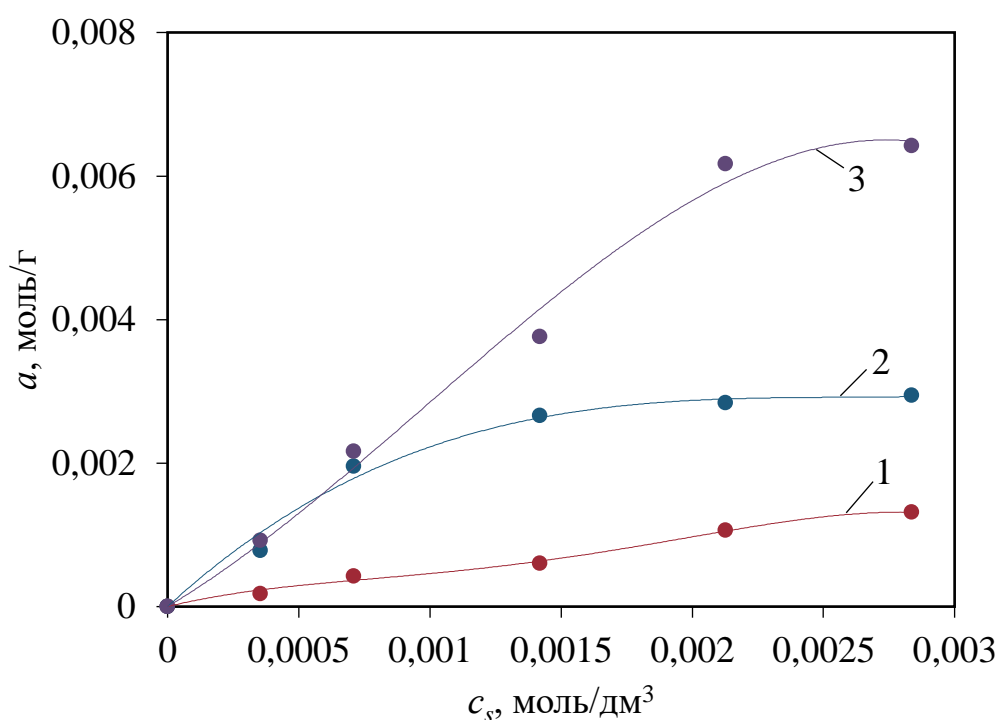
Аналіз рис. 3.5 доводить, що оптимальна доза бентонітової глини знаходиться в межах 100–150 мг/дм³ в усьому інтервалі початкових концентрацій політантау. При збільшенні дози бентонітової глини понад 150 мг/дм³ концентрація смолистих речовин в очищеній воді дещо збільшується, що пов'язано з тим, що кількість Extraflock Р 70 є недостатньою для ефективного зв'язування часток глини у політант-вмісні агрегати. При цьому, ефективність очищення знижується з 95 % до 70 %. Доза бентонітової глини менша за 100 мг/дм³ є недостатньою для вилучення смолистих речовин до нормативного рівня.

Таким чином, для подальших досліджень визначено такі оптимальні дози:

- природна лужна бентонітова глина – 100 мг/дм³;
- катіонний флокулянт Extraflock Р 70 – 4 мг/дм³.

3.3 Визначення основних параметрів сорбційно-адгезійного вилучення смолистих речовин

Аналіз адсорбційної складової процесу вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною виконано на основі класичних теорій мономолекулярної та полімолекулярної адсорбції [119–124]. Згідно з методикою описаною у пункті 2.3.5, для зразків бентонітових глин значення питомої адсорбції (a) представлено у вигляді залежності від рівноважної концентрації (c_s) смолистих речовин при сталій температурі (рис. 3.6).



1 – ПБ; 2 – КБ; 3 – ОБ

Рисунок 3.6 – Ізотерми сорбційно-адгезійного вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною

Експериментальні ізотерми сорбції смолистих речовин зі СВКХВ на зразках природної та активованої бентонітової глини показують різну спорідненість адсорбату до адсорбенту (рис. 3.6). Активація бентоніту збільшує ефективність вилучення смолистих речовин: питома адсорбція даного поллютанту збільшується з 0,0015 моль/г (ПБ) до 0,0022 моль/г (КБ). Максимальну ємність має ОБ –

0,0064 моль/г. Такі значні величини a можуть свідчити про формування полімолекулярних шарів адсорбату на поверхні бентоніту.

В табл. 3.4 представлено результати розрахунку констант рівнянь ізотерм моно- та полімолекулярної адсорбції смолистих речовин природною та активованою бентонітовою глиною.

Таблиця 3.4 – Константи рівнянь Фрейндліха та Арановича для адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною в інтервалі початкових концентрацій $c_0 = 50\text{--}400$ мг/дм³

Ізотерма адсорбції	Константа	ПБ	КБ	ОБ
Фрейндліха	K , моль/г	1,991	1,995	3,669
	$1/n$	0,933	0,953	0,611
	R^2	0,999	0,982	0,981
Арановича	a_∞ , моль/г	0,019	0,040	0,048
	C^*	20,0	20,9	11,9
	S_A , м ² /г	91	193	232
	R^2	0,894	0,996	0,997

R^2 – достовірність апроксимації

Відомо, що константи емпіричного рівняння Фрейндліха не мають явного фізичного змісту, тому припустили, що K характеризує адсорбційну ємність бентонітової глини, а $1/n$ – неоднорідність енергетичних взаємодій при адсорбції. Активація бентоніту призводить до підвищення ефективності адсорбції смолистих речовин, про що свідчать більші значення константи K зразку ОБ у порівнянні з КБ і ПБ. Це узгоджується з мінімальним значенням параметру $1/n$ для ОБ, що вказує на зростання енергетичної неоднорідності при взаємодії адсорбтиву зі зразком основно-активованої глини. Таким чином, в межах теорії Фрейндліха (котра достовірно корелюється з даними адсорбції на ПБ з $R^2 = 0,999$) спостерігається переважання ефективності вилучення смолистих речовин на ОБ, у порівнянні з КБ і ПБ.

Значення константи C^* , яка характеризує енергію взаємодії першого шару молекул смолистих речовин з поверхнею глини, є максимальною для ПБ і КБ, що свідчить про достатньо інтенсивне утримання шару молекул смолистих речовин на поверхні даних типів глини.

Згідно з теорією Арановича, активація природної глини призводить до збільшення її питомої поверхні, при чому простежується наступна закономірність значень S : ПБ < КБ < ОБ. Активація глини як кислотою, так і лугом, призводить до суттєвого збільшення граничної адсорбції смолистих речовин з наступною закономірністю a_∞ : ПБ < КБ < ОБ. Найбільш вірогідним поясненням збільшення a_∞ кислотно-активованої глини є розчинення і вимивання катіонів Na^+ і K^+ , що призвело до утворення нових пір та збільшення питомої поверхні. В результаті основної активації глини збільшення a_∞ могло бути пов'язане з утворенням нових фаз на поверхні бентоніту. На поверхні активованих бентонітових глин збільшується вірогідність утворення полімолекулярних шарів адсорбату $R^2 = 0,996\text{--}0,997$.

На вірогідність утворення полімолекулярних шарів адсорбату вказувало те, що максимально можлива кількість смолистих речовин, котра може бути адсорбована на поверхні глини масою 100 мг (за умови утворення мономолекулярного шару на кожній частці) становила $1 \cdot 10^{-7}$ моль/г. При цьому, експериментальна ємність бентонітової глини становила $19 \cdot 10^{-3}$ моль/г за Арановичем (3,7 моль/г за Фрейндліхом). Приймаючи до уваги той факт, що середня розчинність смолистих речовин становить $3 \cdot 10^{-6}$ моль/г можна припустити, що лише незначна частина істинно розчинених смолистих речовин поглинається поверхнею глини за механізмом фізичної адсорбції, а основна кількість поліутанту видаляється з води внаслідок нашарування навколо частинок бентоніту за рахунок сил адгезії.

На основі експериментальних констант рівняння Фрейндліха K розраховано величини вільної енергії адсорбції Гіббса (ΔG), теплоту адсорбції (ΔH) і ентропію адсорбції (ΔS) (табл. 3.5). На основі констант рівняння Арановича (граничної адсорбції a_∞ та енергетичної константи C^*) виконано розрахунок $Q_I - Q_L$ – чистої теплоти адсорбції, котра характеризує перевищення теплоти адсорбції у першому шарі над теплотою конденсації речовини.

Таблиця 3.5 – Енергетичні параметри адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною за теоріями Фрейндліха та Арановича

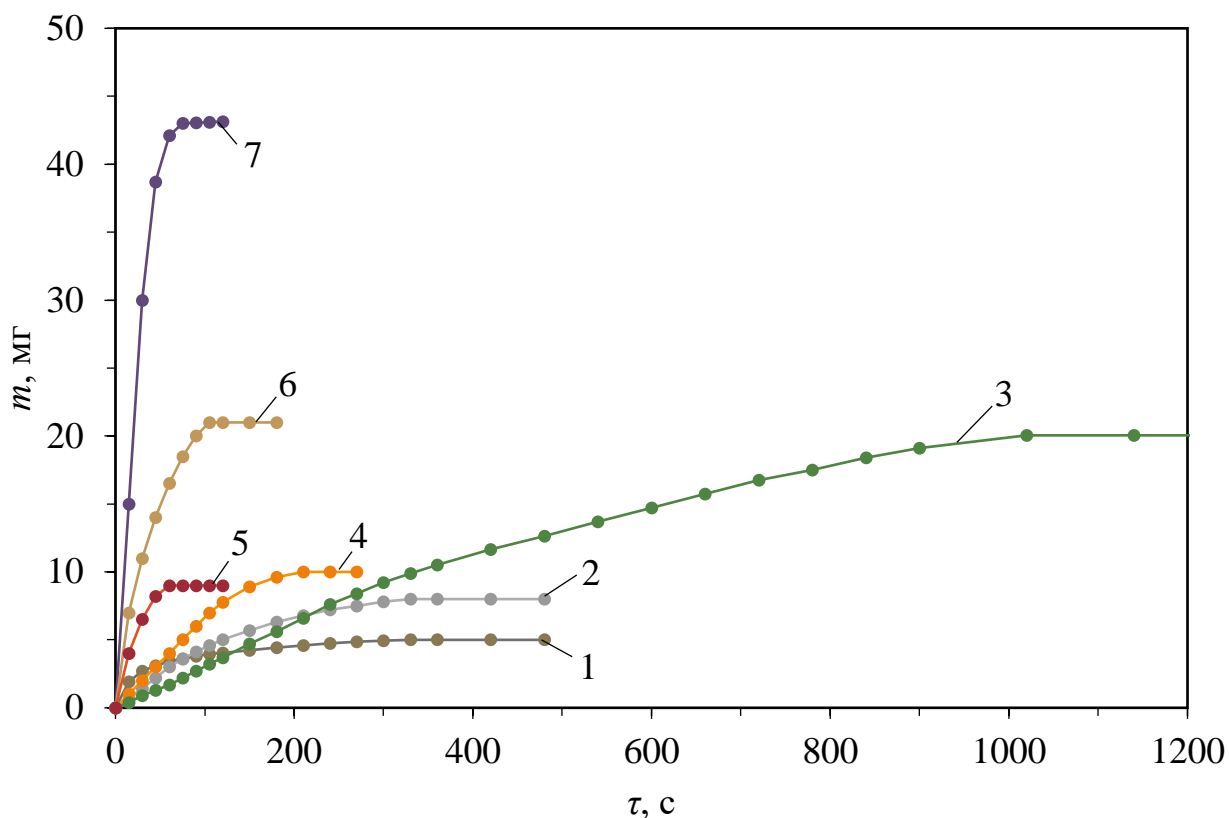
Ізотерма адсорбції	Константа	ПБ	КБ	ОБ
Фрейндліха	ΔG , кДж/г	-1,80	-1,85	-3,49
	ΔH , кДж/г	-7,76	-5,08	-7,92
	ΔS , Дж/г·К	18,95	10,00	13,21
Арановича	$Q_I - Q_L$, кДж/моль	8,10	8,15	6,50

В результаті аналізу даних табл. 3.5 сформульовано наступні висновки:

- від’ємні значення вільної енергії Гіббса ΔG адсорбції смолистих речовин на зразках бентонітової глини вказують на самовільність протікання процесу. Найбільш енергетично вигідною є адсорбція на ОБ;
- абсолютні значення ентальпії адсорбції $\Delta H < 8$ кДж/г (< 50 кДж/моль) свідчать про те, що поглинання смолистих речовин усіма зразками бентонітової глини відбувається за механізмом фізичної адсорбції. Процес є екзотермічним в усіх випадках;
- значення ΔS свідчать про те, що утримання смолистих речовин на поверхні КБ відбувається за мінімального ступеня неупорядкованості системи, за умови оборотності процесу. Температурна залежність адсорбції за даних умов виражена у незначному ступені – $\Delta S \ll 1$ кДж/г·К;
- чиста теплота адсорбції першого шару молекул смолистих речовин на поверхні ПБ ($Q_I - Q_L$) становить 8,1 кДж/моль, в той час, як чиста теплота адсорбції першого шару молекул води на бентоніті – 6,3 кДж/моль [139]. Таким чином, процес адсорбції смолистих речовин на ПБ є енергетично вигідним.

3.4 Седиментаційний аналіз дисперсної фази стічних вод коксохімічного виробництва у процесі очищення від смолистих речовин

Експериментальні криві осадження дисперсної фази СВКХВ після очищення методами коагуляції, адсорбції, адгезії та флокуляції наведені на рис. 3.7 [112].



1 – $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$; 2 – FeCl_3 ; 3 – ПБ; 4 – Extraflock P 70; 5 – КБ; 6 – ОБ; 7 – ПБ+Ф

Рисунок 3.7 – Залежність маси седиментованих політанти-вмісних агрегатів дисперсної фази m від тривалості процесу τ при застосуванні різних речовин

При використанні $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ і FeCl_3 седиментація політанти-вмісних агрегатів відбувається вельми повільно (рис. 3.7) і прояснення води не спостерігається тому, що переважно утворюються дрібні агрегати невеликої густини (табл. 3.6). Загальна кількість седиментованої фази після 200 с осадження залишається незмінною, становлячи 20 % від кількості дисперсної фази, яка осаджується при використанні ПБ+Ф. При використанні бентонітової глини з додаванням Extraflock P 70 розмір політанти-вмісних агрегатів зростає, що призводить до найбільш швидкого прояснення води (рис. 3.7). При роздільному застосуванні ПБ і Extraflock P 70 прояснення води також не відбувається.

Факт суттєвого (≈ 80 с) скорочення тривалості седиментації при використанні ПБ+Ф (рис. 3.7) добре узгоджується з попередніми дослідженнями [89, 104]. В даному випадку утворюються крупні політанти-вмісні агрегати (рис. 3.9). Процес

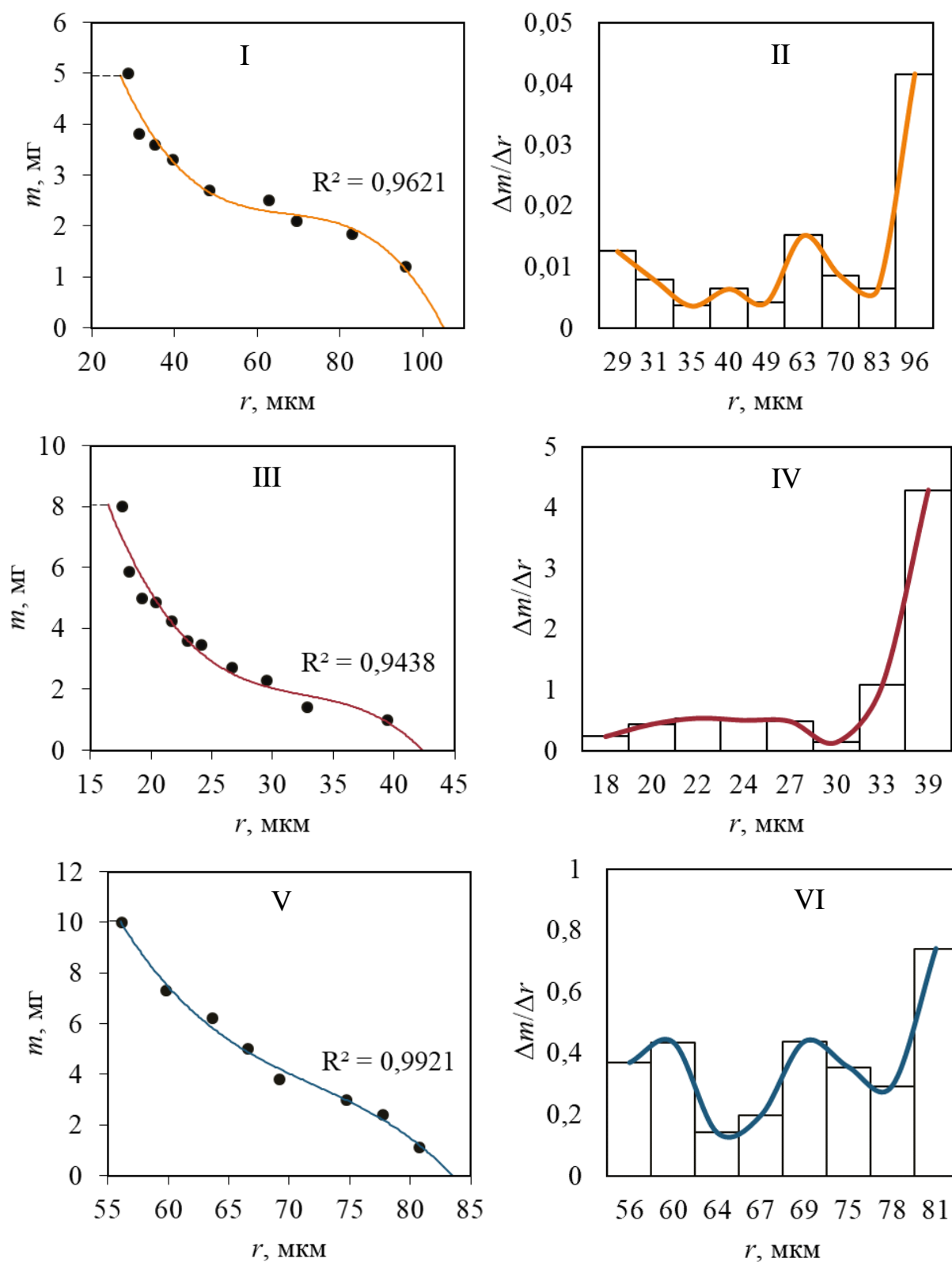
прискорюється також за рахунок підвищеної температури СВКХВ ($T = 323 \text{ K}$). Агрегація підтверджується даними седиментації – збільшується найбільш вірогідний радіус полютант-вмісних агрегатів (рис. 3.10). Extraflock P 70 зв'язує частки не тільки бентоніту, але й завислих речовин, коксу та інших диспергованих забруднень, що зумовлює знесмолення і прояснення води. Переважний радіус таких полютант-вмісних агрегатів становить 70–90 мкм. Тривалість осадження дисперсної фази при додаванні тільки Extraflock P 70 становить 210 с, при цьому утворюються агрегати переважного радіусу 60–80 мкм (рис. 3.8), тобто тривалість осадження корелюється з розміром полютант-вмісних агрегатів.

Для визначення радіусу полютант-вмісних агрегатів бентонітової глини, розраховано значення об'єднаної константи K (формула 2.4) на основі густини сухої твердої фази та вологості відповідного типу осаду (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 – Залежність значень об'єднаної константи K і швидкості осадження полютант-вмісних агрегатів від їх густини та вологості

Речовина	Густина сухої твердої фази, кг/м^3	Вологість, масові частки	Густина полютант- вмісних агрегатів, кг/м^3	$K \cdot 10^{-4},$ $(\text{м} \cdot \text{с})^{0,5}$	$u,$ мм/с
$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	1916	0,65	1193	13,34	2,96
FeCl_3	2900	0,46	1529	8,14	2,29
Extraflock P70	1302	0,68	1076	20,72	1,49
ПБ	2199	0,56	1308	10,62	0,65
ПБ+Ф	1900	0,63	1207	12,87	3,49
КБ	2032	0,28	1572	7,84	3,05
ОБ	2066	0,25	1633	7,45	3,01

З табл. 3.6 видно, що зі збільшенням густини полютант-вмісних агрегатів, значення константи K знижується. Густина також має превалюючий вплив на швидкість осадження агрегатів u : максимальна швидкість седиментації ПБ+Ф зумовлена високим значенням густини та великим радіусом самих агрегатів. Криві розподілу дисперсної фази очищених стічних вод за радіусами для коагулянтів $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, FeCl_3 і флокулянту Extraflock P 70 наведені на рис. 3.8 [112].

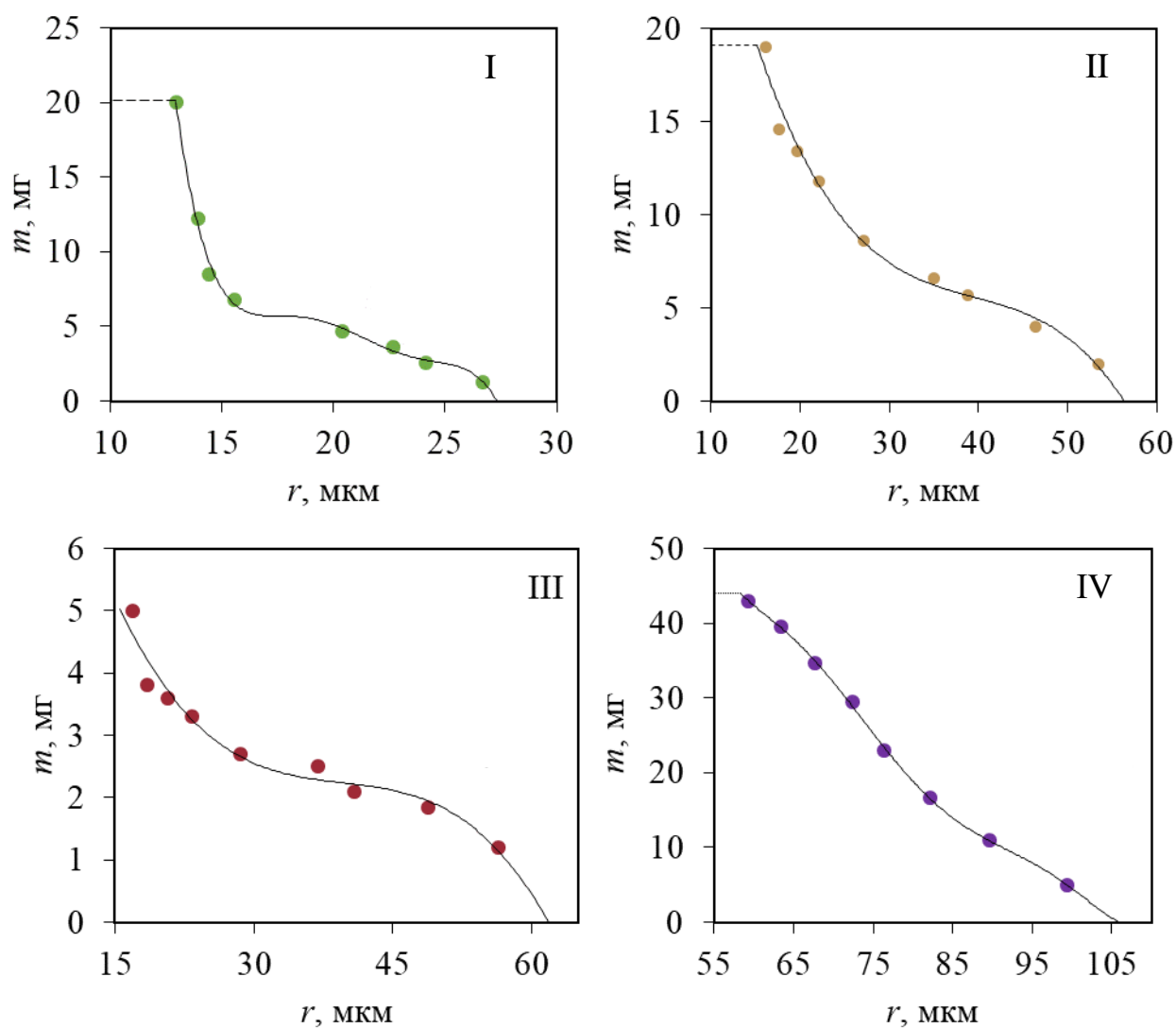


I, II – $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$; III, IV – FeCl_3 ; V, VI – Extraflock P70

Рисунок 3.8 – Інтегральні (I, III, V) і диференціальні (II, IV, VI) криві розподілу політант-вмісних агрегатів коагулянтів і флокулянту за радіусами

При використанні коагулянту FeCl_3 середній розмір політанти-вмісних агрегатів (рис. 3.8) становить 33–39 мкм, що суттєво зменшує швидкість осадження ферум-вмісних агрегатів. Припускається, що за даних умов очищення іони Fe(III) утворюють більш дисперсні частки, які характеризуються меншою спорідненістю із забрудненнями стічних вод, у порівнянні з іншими реагентами. Це підтверджується відносно високим значенням (18 мг/дм^3) залишкової концентрації смолистих речовин (табл. 3.7).

Інтегральні криві розподілу політанти-вмісних агрегатів бентонітової глини за радіусами, представлені на рис. 3.9, показують залежність маси часток седиментованої дисперсної фази СВКХВ від їх радіусу.

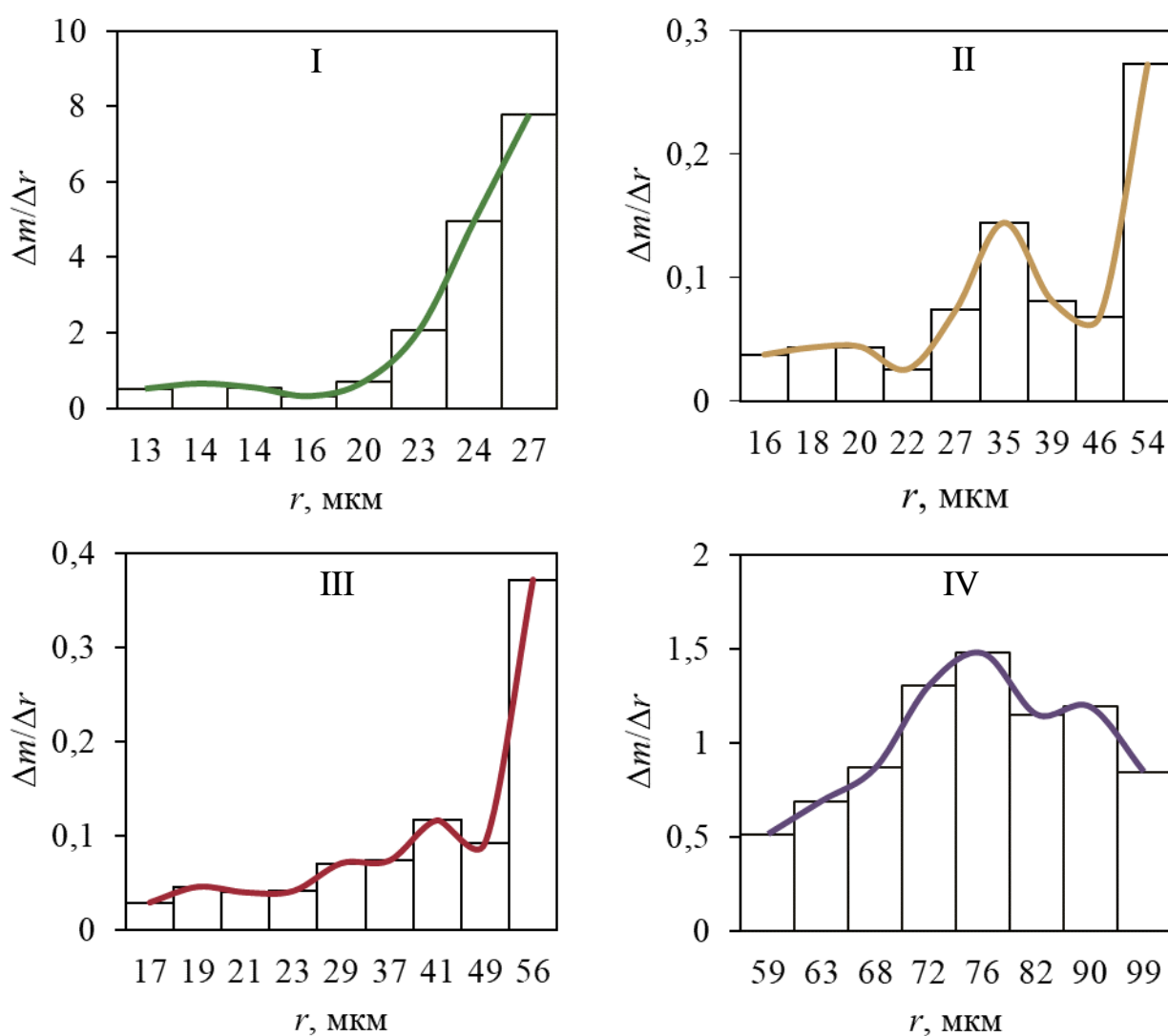


I – ПБ; II – ОБ; III – КБ; IV – ПБ+Ф

Рисунок 3.9 – Інтегральні криві розподілу політанти-вмісних агрегатів бентонітової глини за радіусами

Початкова точка кожної з інтегральних кривих в усіх випадках різна, що показує нерівномірність вмісту агрегатів в одиниці об'єму стічної води в присутності різних реагентів (рис. 3.9). Наприклад, найбільший вміст поллютант-вмісних агрегатів зафіксовано при застосуванні ПБ+Ф (43 мг у 500 см³ стічної води), що є результатом сумісної седиментації бентонітової глини і супутніх поллютантів. Найменший вміст агрегатів зафіксовано при застосуванні КБ: 5 мг у 500 см³ стічної води, що свідчить про високу седиментаційну стабільність даного типу бентонітової глини.

Диференціальні криві розподілу за радіусами, представлені на рис. 3.10, дають більш чітке уявлення про фракційний розподіл поллютант-вмісних агрегатів визначених радіусів.



I – ПБ; II – ОБ; III – КБ; IV – ПБ+Ф

Рисунок 3.10 – Диференціальні криві розподілу поллютант-вмісних агрегатів бентонітової глини за радіусами

При окремому використанні Extraflock P 70 тривалість осадження є у 3,5 рази більшою ніж при використанні ПБ+Ф. Це пояснюється різницею у густині агрегатів (табл. 3.6). Тривалість осадження дисперсної фази при застосуванні ПБ є найдовшою (~ 20 хв) тому, що в даному випадку утворюються політанта-вмісні агрегати найменшого радіусу – 23–27 мкм (рис. 3.10). Суттєве скорочення тривалості осадження (у 15 разів) відбувається за рахунок збільшення переважного радіусу з 23–27 мкм в присутності ПБ, до 70–90 мкм при застосуванні ПБ+Ф (рис. 3.10). У випадку застосування КБ і ОБ утворюються політанта-вмісні агрегати переважний радіус яких є у 2–3 рази більшим ніж радіус агрегатів ПБ. В той же час, ці агрегати є вдвічі меншими, ніж агрегати ПБ+Ф (рис. 3.10). Завдяки високій густині, осадження агрегатів КБ і ОБ триває порядку 100 с, що удвічі швидше у порівнянні з коагулянтами $Al_2(OH)_5Cl$ і $FeCl_3$. Маса седиментованої дисперсної фази при використанні КБ або ОБ складає 50 % у порівнянні з ПБ+Ф, тобто значна частина політантів залишається невилученою (рис. 3.7). На основі даних табл. 3.7 стає зрозуміло, що активація бентонітових глин не призводить до суттєвого підвищення ефективності вилучення смолистих речовин, тому в силу значних витрат енергоресурсів на такого роду активацію, цей метод очищення СВКХВ є менш доцільним, ніж сумісне застосування ПБ+Ф.

Порівнюючи ефективність вилучення смолистих речовин при використанні різних методів, треба мати на увазі, що вміст цих речовин в очищеній воді повинен становити $< 25 \text{ мг/дм}^3$ [87]. Результати очищення СВКХВ наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Вміст смолистих речовин після очищення різними методами [112]

Речовина, застосована для очищення	Концентрація смолистих речовин, мг/дм^3	
	Початкова	В очищеній воді
$Al_2(OH)_5Cl$ дозою 50 мг/дм^3	265	9
$FeCl_3$ дозою 50 мг/дм^3		18
Extraflock P 70 дозою 4 мг/дм^3		35
ПБ дозою 100 мг/дм^3		50
КБ дозою 100 мг/дм^3		40
ОБ дозою 100 мг/дм^3		36
Використання ПБ+Ф дозою $100 \text{ мг/дм}^3 + 4 \text{ мг/дм}^3$		10

Більша ефективність сумісного застосування ПБ+Ф, а також коагулянтів, ніж активованої глини свідчить про те, що визначальним при вилученні дисперсних смолистих речовин з є не стільки модифікація поверхні хімічними речовинами, скільки участь у коалесценції рідкої дисперсної фази структур типу аквагідроксокомплексів (пластівців $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ і FeCl_3), або асоціатів макромолекул Extraflock P 70. Мікрофаза аквагідроксокомплексів може взаємодіяти з частинками смолистих речовин і супутніх забруднень дисперсної фази за механізмом гетерокоагуляції, приймаючи участь в утворенні агрегативних структур, забезпечуючи високий ступінь очищення води.

З даних табл. 3.7 видно, що необхідний ступінь очищення досягається при використанні коагулянтів $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ і FeCl_3 , а також при обробці бентонітовою глиною з добавкою Extraflock P 70. Перевагу слід надати саме останньому з методів, тому що вартість бентонітової глини в Україні є у 5–10 разів нижчою, ніж $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ або FeCl_3 . Крім того, бентонітова глина та флокулянти, на відміну від коагулянтів, не викликають розвитку корозії очисної апаратури.

3.5 Дослідження кінетики вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною

За методикою визначення кінетичних параметрів адсорбції, наведеної у п. 2.7, отримано експериментальні кінетичні криві адсорбції смолистих речовин в інтервалі початкових концентрацій 50–400 мг/дм³, які представлено на рис. 3.11 [131].

За даними рис. 3.11 можна зробити висновок, що в усьому інтервалі значень концентрації смолистих речовин швидкість поглинання політанта природною лужною бентонітовою глиною при додаванні Extraflock P 70 (ПБ+Ф) є найбільшою. Це виражається у суттєвому збільшенні кількості вилученого політанта за однакові проміжки часу, у порівнянні з іншими типами адсорбентів (до 10 разів), що, в свою чергу, свідчить про вельми високу адсорбційну ємність ПБ+Ф при вилученні смолистих речовин. Сорбенти у порядку збільшення ємності по відношенню до смолистих речовин розташовуються наступним чином: ПБ < КБ < ОБ << ПБ+Ф.

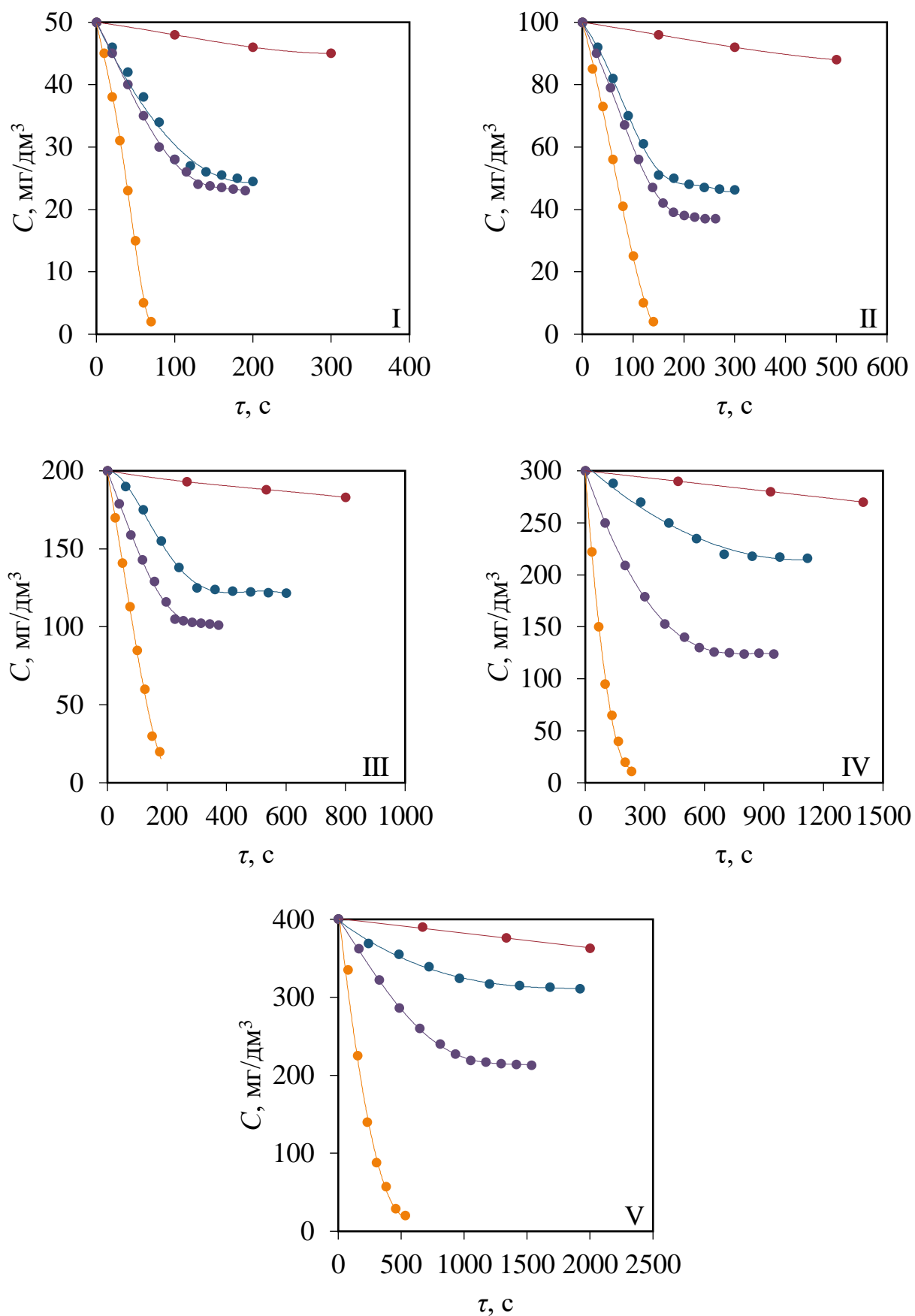
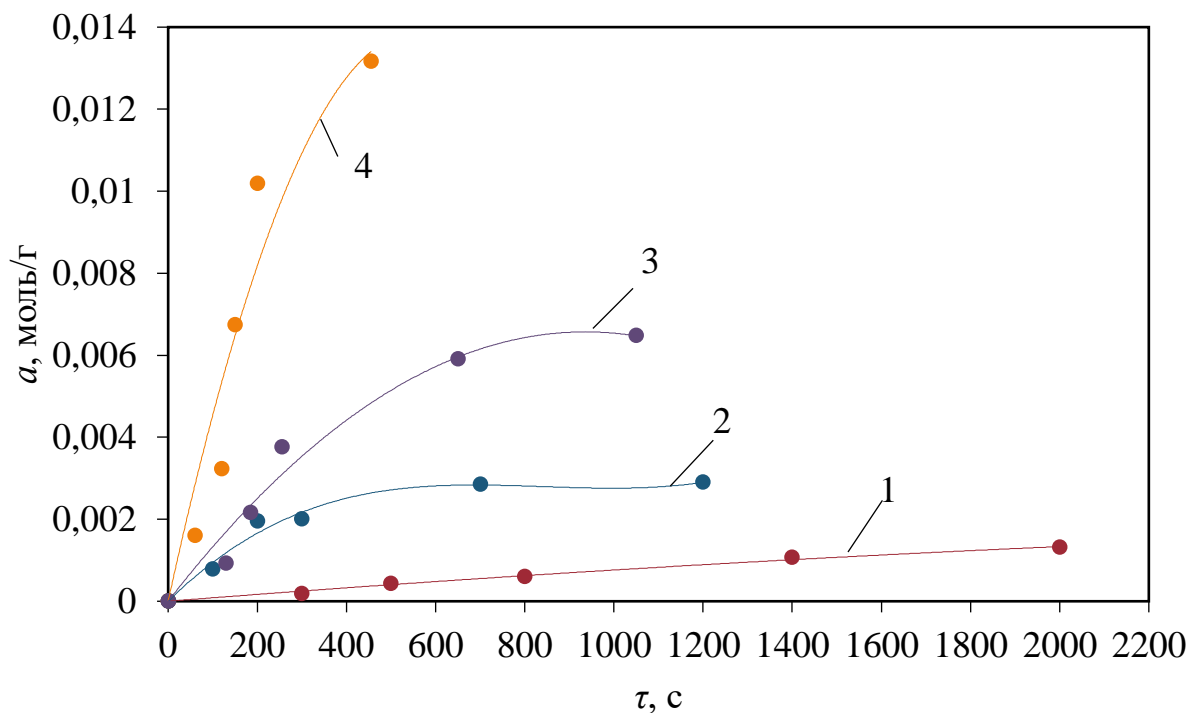


Рисунок 3.11 – Кінетичні криві вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною за початкових концентрацій полютанту, mg/dm^3 : I – 50; II – 100; III – 200; IV – 300; V – 400

Залежність питомого поглинання смолистих речовин різними типами бентонітової глини представлена на рис. 3.12.

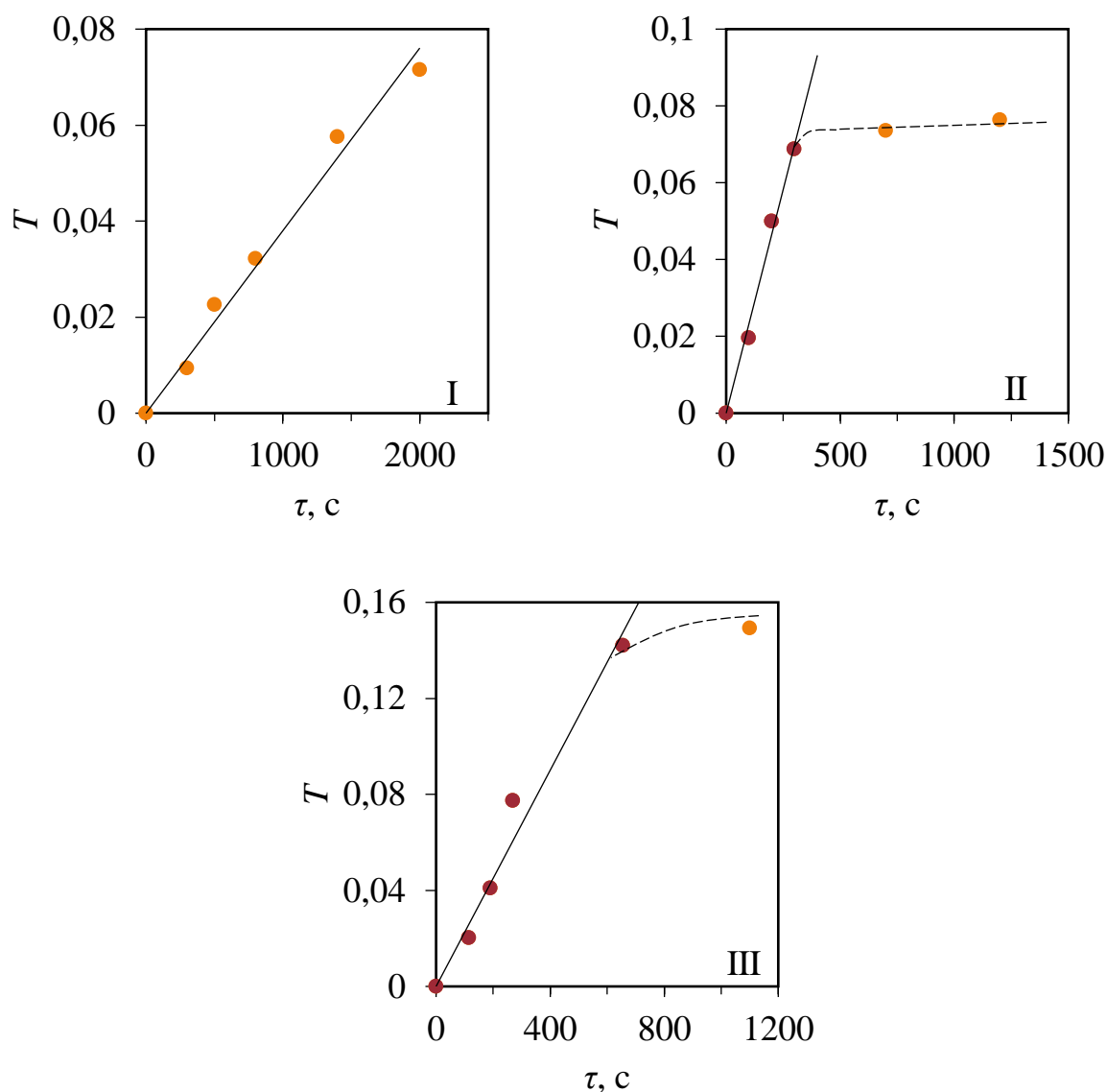


1 – ПБ; 2 – КБ; 3 – ОБ; 4 – ПБ+Ф

Рисунок 3.12 – Кінетика вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною

З рис. 3.12 видно, що найбільша швидкість поглинання смолистих речовин спостерігається при сумісному використанні ПБ+Ф. Це засвідчує значний внесок флокуляції в загальну ефективність вилучення політанту.

Графіки залежностей безрозмірного параметру T від тривалості адсорбції τ , отримані на основі експериментальних залежностей адсорбції смолистих речовин від часу (рис 3.11), представлено на рис. 3.13 [131]. Розрахунок параметру T , котрий характеризує зовнішньодифузійний масоперенос, виконано за рівнянням 2.25. На рис. 3.13 штрихом виділено область, в якій швидкість масопереносу перестає визначатись зовнішньою дифузією, і переходить у внутрішню. Таким чином, час, протягом якого швидкість процесу лімітується зовнішньою дифузією становить, с: КБ – 300; ОБ – 600.



I – ПБ; II – КБ; III – ОБ

Рисунок 3.13 – Залежність T від τ для кінетики адсорбції смолистих речовин на бентонітовій глині

До тих пір, поки загальну швидкість процесу визначає опір зовнішньому масопереносу, процес можна інтенсифікувати збільшуючи інтенсивність перемішування стічної води та турбулентність її течії. По завершенні цього періоду кінетика адсорбції смолистих речовин починає визначатись внутрішньодифузійним масопреносом. Масоперенос при адсорбції смолистих речовин переходить у внутрішньодифузійну область за найбільш короткий проміжок часу (≈ 5 хв) при використанні КБ [131].

При застосуванні ПБ час переходу масопереносу у внутрішньодифузійну область (протягом всього експерименту) визначити не вдалося, що може свідчити про те, що адсорбція смолистих речовин на природній бентонітовій глині відбувається тільки на поверхні часток, але не у міжшаровому просторі. У випадку адсорбції на активованих адсорбентах (КБ, ОБ) внутрішньодифузійний масоперенос вірогідно відбувається у міжшаровому (міжпакетному) просторі мінералу, котрий розширився в результаті обробки глини розчинами кислоти або луку. При цьому, час адсорбції при застосуванні КБ зменшується до 5 хв, при застосуванні ОБ – до 10 хв. Але таке скорочення часу сорбції не виправдане з точки зору витрат на активацію глини [131].

Розрахований за формулою 2.23 теоретичний коефіцієнт масовіддачі β^* дорівнює $1,99 \cdot 10^{-2}$ м/с, незалежно від типу бентонітової глини і додавання Extraflock P 70. Порівнюючи величини β^* для випадку адсорбції смолистих речовин із відомими результатами [132–138], відмічається значна (на декілька порядків) розбіжність у значеннях коефіцієнту масовіддачі. З літературних джерел відомо, що розрахований за формулою 2.24 теоретичний коефіцієнт масовіддачі становить (за аналогічних гідродинамічних умов):

- при адсорбції барвників 8С і 4ЖТ глауконітом та бентонітом $\beta^* = 1-6 \cdot 10^{-6}$ м/с [132–134];
- при адсорбції Cu^{2+} цеолітом $\beta^* = 3-9 \cdot 10^{-5}$ м/с [135,136];
- при адсорбції NH_4^+ цеолітом $\beta^* = 4-9 \cdot 10^{-5}$ м/с [137];
- при адсорбції C_6H_{14} палигорськітом і бентонітом $\beta^* = 5-9 \cdot 10^{-6}$ м/с [60, 138].

Значення β^* при вилученні смолистих речовин перевищує дані [60, 132–138] у ~ 10000 разів, що може вказувати на правильність висунутого раніше припущення про змішаний адгезійно-сорбційний механізм процесу.

Суттєвим недоліком методу розрахунку β^* по формулі 2.23 є наближення, яке приймається при застосуванні теорії локальної ізотропної турбулентності для описання процесів адсорбції поліютантів з водних розчинів. Відповідно до першоджерела [147], формула 2.23 дозволяє визначити коефіцієнт масовіддачі від поверхні частинки, зваженої у турбулентному потоці, при розчиненні. Крім того,

розрахований відповідно до цієї моделі коефіцієнт масопереносу не залежить від розмірів часток адсорбенту, а залежить тільки від фізико-хімічних властивостей адсорбату та геометричних характеристик мішалки. Тому, достовірність визначення β^* за формулою 2.23 є недостатньою.

На відміну від формули 2.23, формула 2.31 враховує вплив розміру часток адсорбенту на коефіцієнт зовнішнього масопереносу. Для розрахунку β^* по формулі 2.31 експериментально встановлені значення наступних величин:

- середня молярна маса M смолистих речовин – 130 г/моль [94, 95, 148]; середня густина ρ смолистих речовин при $T_{кип.} = 491$ К – 0,685 г/см³ [148]; середній молярний об'єм V_M смолистих речовин – 190 см³/моль; коефіцієнт в'язкості СВКХВ при $T = 323$ К: динамічний – 0,774 мПа·с; кінематичний – $0,779 \cdot 10^{-6}$ м²/с [112];

- коефіцієнт молекулярної дифузії смолистих речовин зі СВКХВ до бентонітової глини при $T = 323$ К:

$$D_M = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (2,6 \cdot 18)^{0,5} \cdot 323}{0,774 \cdot 190^{0,6}} = 9,07 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с};$$

- потужність на перемішування:

$$N = 0,94 \cdot 993 \cdot 0,045^5 \cdot 4,167^3 = 0,0125 \text{ Вт};$$

- питома енергія дисипації рідини, що перемішувалась:

$$\varepsilon = \frac{0,0125}{0,0005 \cdot 993} = 0,025 \text{ Вт/кг};$$

- критерій Прандтля:

$$\text{Pr} = \frac{0,779 \cdot 10^{-6}}{9,07 \cdot 10^{-6}} = 0,086;$$

- коефіцієнт зовнішнього масопереносу:

$$\beta^* = \frac{0,504 \cdot 9,07 \cdot 10^{-6}}{d_3} \left(\frac{0,025 d_3^4}{(0,779 \cdot 10^{-6})^3} \right)^{0,206} \cdot 0,086^{0,333} \text{ м/с}.$$

У табл. 3.8 наведено залежність β^* від діаметру політант-вмісних агрегатів d_3 (встановленого в результаті седиментаційного аналізу) бентонітової глини різних типів [148].

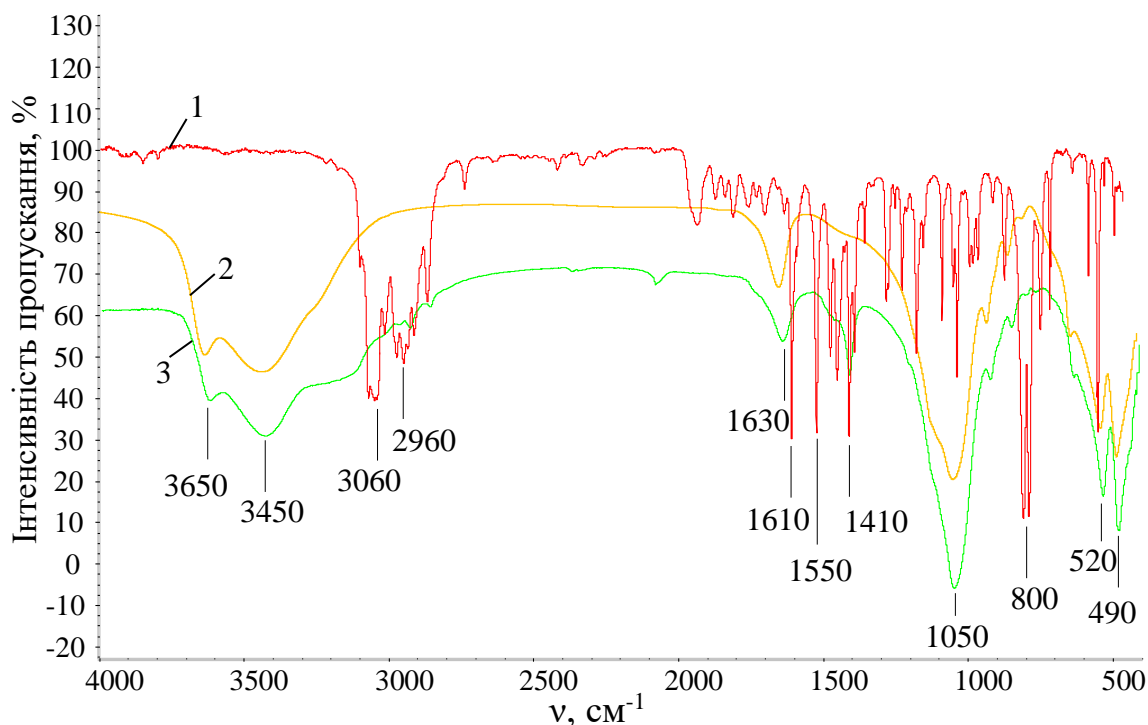
Таблиця 3.8 – Залежність поверхневого коефіцієнта зовнішнього масопереносу від діаметру політант-вмісних агрегатів бентонітової глини

ПБ									
d_3 , мкм	26	28	30	32	40	46	48	54	
$\beta^* \cdot 10^{-2}$, м/с	3,61	3,56	3,51	3,48	3,34	3,26	3,24	3,17	
КБ									
d_3 , мкм	34	38	42	46	58	74	82	94	112
$\beta^* \cdot 10^{-2}$, м/с	3,44	3,37	3,31	3,26	3,13	2,99	2,95	2,88	2,79
ОБ									
d_3 , мкм	32	36	40	44	54	70	78	92	108
$\beta^* \cdot 10^{-2}$, м/с	3,48	3,40	3,34	3,29	3,17	3,03	2,97	2,89	2,81
ПБ+Ф									
d_3 , мкм	118	126	136	144	152	164	180	198	
$\beta^* \cdot 10^{-2}$, м/с	2,76	2,73	2,69	2,67	2,64	2,61	2,57	2,52	

Дані табл. 3.8 доводять, що поверхневий коефіцієнт зовнішнього масопереносу несуттєво залежить від розмірів частинок бентонітової глини. При збільшенні радіусу частинок глини коефіцієнт β^* зменшується тому, що при цьому зменшується сумарна зовнішня поверхня часток. З формули (9) логічно припустити, що β^* найбільш суттєво залежить від гідродинамічних умов процесу та від фізико-хімічних властивостей водного середовища, які при виконанні даного дослідження підтримувались сталими. Порівнюючи експериментальні дані табл. 3.8 з відомими значеннями β^* для адсорбції *n*-нітроаніліну активованим вугіллям марки КАД (для зерен КАД діаметром 0,05–1,00 мм β^* становить $\approx 7,15 \cdot 10^2$, м/с [131]), стає зрозумілим, що бентонітова глина суттєво поступається активованому вугіллю за швидкістю поглинання речовини одиницею поверхні адсорбента, головним чином, за рахунок набагато меншої площі питомої поверхні ($S_{\text{ПБ+Ф}} = 232 \text{ м}^2/\text{г}$; $S_{\text{КАД}} = 800\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [11]).

3.6 ІЧ-спектроскопія політанта-вмісних агрегатів бентонітової глини

Для встановлення механізму очищення СВКХВ при використанні ПБ+Ф, виконане дослідження політанта-вмісних агрегатів методом ІЧ-спектроскопії (таблетування у KBr) (рис. 3.14, 3.15). Для порівняння, в якості спектру смолистих речовин наведено спектр пропускання α -метилнафталіну.



1 – $C_{11}H_{10}$; 2 – природна глина; 3 – політанта-вмісні агрегати ПБ

Рисунок 3.14 – ІЧ-спектри α -метилнафталіну, природної бентонітової глини та політанта-вмісних агрегатів СВКХВ, утворених при застосуванні ПБ

Віднесення смуг на спектрі політанта-вмісних агрегатів СВКХВ, утворених при застосуванні ПБ [149]:

- 3650 cm^{-1} : валентні коливання ОН-групи, зв'язаної з октаедричними катіонами (Al—ОН). Накладаються на асиметричні коливання води і ОН⁻-груп. Наявні на спектрі 3 (смуга середньої інтенсивності);

- 3450 cm^{-1} : коливання молекул H_2O , асоційованої за рахунок водневих зв'язків. Наявні на спектрі 3 (смуга середньої інтенсивності);

- 1630 cm^{-1} : деформаційні коливання молекул H_2O . Наявні на спектрі 3 (смуга помірної інтенсивності);

- 1050 cm^{-1} : валентні коливання силікатної структури бентоніту Si—O—Si (тетраедричний Si). Наявні на спектрі 3 (смуга максимальної інтенсивності);

- 520 cm^{-1} , 490 cm^{-1} : деформаційні коливання силікатної структури бентоніту Si—O—Si . Наявні на спектрі 3 (смуги високої інтенсивності).

Аналіз спектрів ПБ та ПБ+Ф засвідчив 90 %-ву подібність зі спектром нативної форми бентоніту. Це доводить, що у складі політанта-вісних агрегатів СВКХВ, утворених при застосуванні ПБ, переважає природна бентонітова глина.

Віднесення смуг на спектрі α -метилнафталіну [150, 151]:

- 800 cm^{-1} : позаплощинні деформаційні коливання зв'язків C—H . На спектрі 3 відсутні;

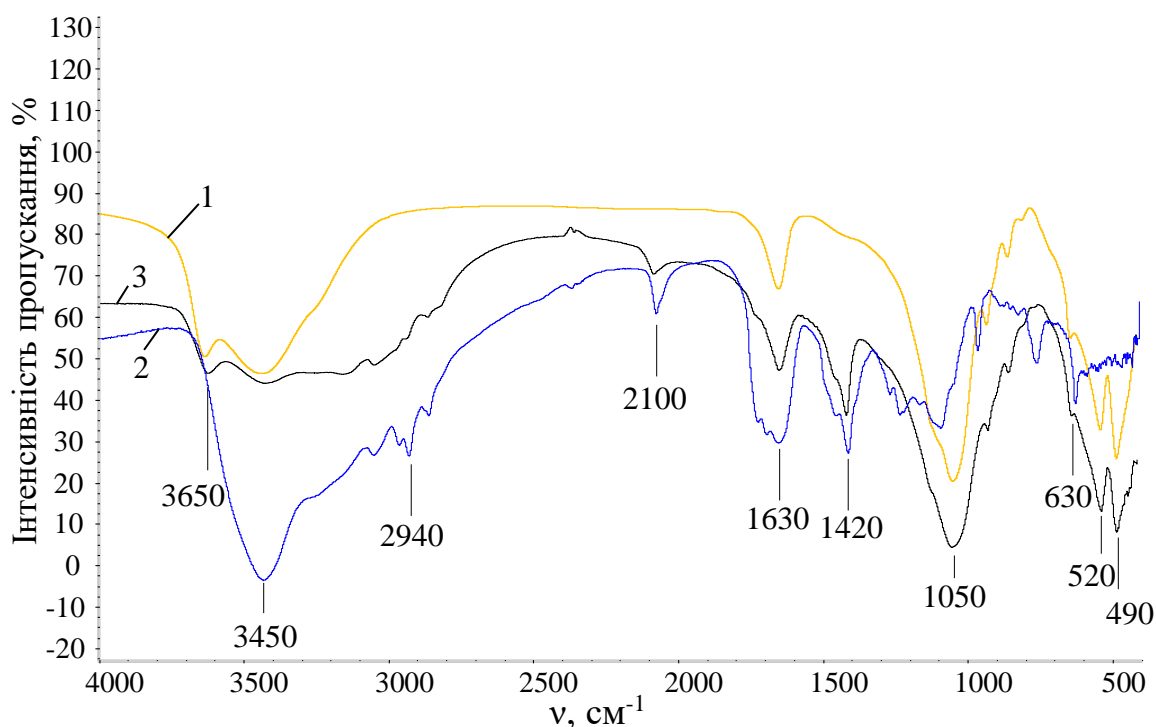
- 1610 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} : коливання C=C (ароматичне кільце). Проявляються у вигляді смуг помірної інтенсивності на спектрі 3 (смуга при 1410 cm^{-1});

- 3060 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} : валентні коливання $=\text{C—H}$. На спектрі 3 ці смуги малої інтенсивності.

На спектрі α -метилнафталіну також присутні група коливань в діапазоні 2000–1660 cm^{-1} (δCH) та група плоских коливань замісників ароматичного кільця в діапазоні 1280–1660 cm^{-1} . Коливань даного типу на спектрі 3 не спостерігається.

Таким чином, про наявність молекул смолистих речовин на поверхні політанта-вісних агрегатів ПБ можна судити по наявності на спектрі 3 слабких коливань ароматичного кільця ПАВ. Невисока інтенсивність коливань пояснюється низьким вмістом смолистих речовин у складі політанта-вісних агрегатів, недостатнім для отримання інтенсивних смуг на спектрі пропускання.

На рис. 3.15 наведено ІЧ-спектри політанта-вісних агрегатів отриманих в результаті очищення СВКХВ з використанням ПБ+Ф.



1 – природна глина; 2 – Extraflock P 70; 3 – поліютант-вмісні агрегати ПБ+Ф

Рисунок 3.15 – ІЧ-спектри природної бентонітової глини, катіонного флокулянту Extraflock P 70 та поліютант-вмісних агрегатів СВКХВ, утворених при застосуванні ПБ+Ф

Віднесення смуг у спектрі катіонного флокулянту Extraflock P 70 [152]:

- 3450 cm^{-1} : коливання води. На спектрі 3 ці смуги малої інтенсивності;
- 2940 cm^{-1} : коливання аліфатичного вуглеводневого ланцюга молекули полімеру. Частково проявляються на спектрі 3;
- 2100 cm^{-1} : коливання функціональних складних ефірних груп карбонілу молекули ПАА. Наявні на спектрі 3;
- 1630 cm^{-1} : коливання груп (C=O) (карбонил). На спектрі 3 ці смуги малої інтенсивності;
- 1420 cm^{-1} : коливання груп $\delta(\text{NH}_2)$ (амід) + $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Чітко простежуються на спектрі 3;
- 630 cm^{-1} : лібраційні коливання молекул H_2O . На спектрі 3 смуги даної частоти менш інтенсивні.

Таким чином, за фактом наявності на спектрі 3 коливань, характерних для функціональних груп ПАА-флокулянтів, можна стверджувати, що у складі поліютант-вмісних агрегатів ПБ+Ф, присутній Extraflock P 70.

Віднесення смуг у спектрі поліютант-вмісних агрегатів СВКХВ, утворених при застосуванні ПБ+Ф [149–152]:

- смуга при 3450 см^{-1} характеризує асиметричні коливання води захопленої при формуванні поліютант-вмісних агрегатів. Смуги пропускання при 3650 см^{-1} характеризують валентні коливання OH^- -груп монтморилоніту, що доводить наявність глинистої складової у поліютант-вмісних агрегатах ПБ+Ф;

- коливання ароматичних CH -груп при 1630 см^{-1} і 1420 см^{-1} , підтверджують наявність ПАВ у складі поліютант-вмісних агрегатів ПБ+Ф;

- смуга при 1050 см^{-1} характеризує наявність вільного аморфного SiO_2 у формі Si—O тетраедрів (характерного для монтморилонітових мінералів), вказує на присутність бентонітової глини у складі поліютант-вмісних агрегатів ПБ+Ф. Присутність бентоніту засвідчують також смуги при 475 см^{-1} , що відносяться до коливань структурного фрагменту Si—O—Mg мінералу;

- смуги у районі $540\text{—}460\text{ см}^{-1}$ на спектрі 3 відносяться до маятникових коливань O—H молекул H_2O , що доводить наявність значної кількості води у складі поліютант-вмісних агрегатів ПБ+Ф.

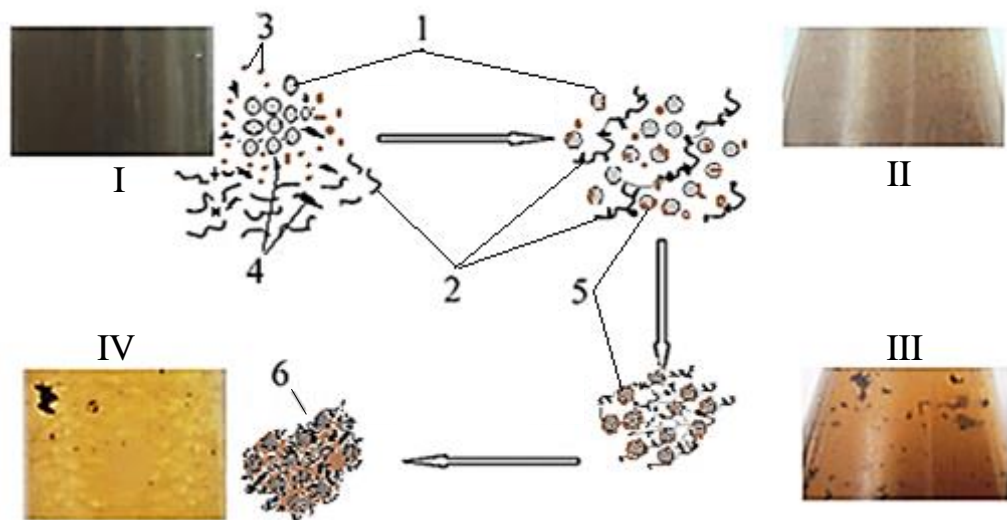
Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії поліютант-вмісних агрегатів засвідчили наступні положення:

1. На поверхні природної бентонітової глини за рахунок адгезійних і, частково, адсорбційних взаємодій відбувається поглинання та утримання смолистих речовин.

2. У присутності Extraflock P 70 відбувається флокуляція дисперсних забруднень СВКХВ з утворенням крупних полімер-вмісних структур, котрі містять значну кількість води. Одночасно з цим протікає агломерація окремих часток ПБ у більш крупні поліютант-вмісні агрегати (флокуляція за механізмом мастикоутворення та якірного зчеплення) в структуру яких наряду зі смолистими речовинами включаються специфічні поліютанти СВКХВ.

3. Основну частину компонентного складу полютант-вмісних агрегатів ПБ+Ф становить бентонітова глина, що обумовлює формування осаду з підвищеною густиною, котрий швидко седиментує. Наряду із глиною, у складі агрегатів ПБ+Ф присутня захоплена вода, полімерні структури Extraflock Р 70, смолисті речовини, а також органічні і мінеральні полютанти.

Підсумовуючи попередні результати, гіпотетичний адгезійно-флокуляційний механізм вилучення смолистих речовин зі СВКХВ при застосуванні ПБ+Ф сформульовано наступним чином. Змодельовані стадії протікання процесу представлено наступним чином (рис. 3.16).



1 – частинки сухого бентоніту; 2 – полімолекулярні структури Extraflock Р 70; 3 – емульсовані частинки смолистих речовин; 4 – часточки супутніх забруднень; 5 – частинки бентоніту зі смолистими речовинами; 6 – полютант-вмісний агрегат бентонітової глини

Рисунок 3.16 – Гіпотетичний механізм очищення СВКХВ від смолистих речовин при використанні ПБ+Ф

На рис. 3.16 римськими цифрами позначені фото лабораторної установки на різних стадіях процесу:

I – початковий стан системи;

II – гідрофікація частинок бентонітової глини та Extraflock Р 70, адгезія смолистих речовин на бентонітовій глині, зв'язування часток глини і полютантів структурами Extraflock Р 70, початок прояснення води;

III – завершення зв'язування поліютантів структурами Extraflock Р 70, початок формування поліютант-вмісних агрегатів, активне прояснення води;

IV – седиментація поліютант-вмісних агрегатів, завершення прояснення води.

При гідрофікації (змочуванні водою) природної лужної бентонітової глини її частинки самовільно диспергуються до елементарних пакетів товщиною 0,96 нм, відстань між пакетами в залежності від концентрації дисперсії становлять 0,3–1,3 нм [64]. Таким чином, більша частина геометричної поверхні мінералу стає фактично зовнішньою поверхнею, легкодоступною для молекул, які адсорбуються з водних розчинів. В результаті заповнення макропор бентоніту смолистими речовинами і подальшого утворення полімолекулярних структур сорбату на поверхні часток глини, котрі в подальшому виступають центрами адгезії, відбувається коалесценція емульсованих смолистих речовин, що зумовлює їх ефективне вилучення.

Дослідженнями Інституту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України [153–156] встановлено, що основною рушійною силою, яка забезпечує поглинання катіонного ПАА бентонітовою глиною, є взаємодія негативно заряджених центрів поверхні бентоніту з позитивно зарядженими ділянками ланцюга ПАА. Крім цього, можливе утворення водневих зв'язків між карбонільною групою полімеру і відповідними центрами на поверхні бентоніту [155]. У початковий період процесу має місце взаємодія емульсованих часток смолистих речовин з поверхнею бентонітової глини. В подальшому, полімолекулярні структури Extraflock Р 70 зв'язують частки смолистих речовин, що залишаються у стічних водах, з частками бентонітової глини, утворюючи поліютант-вмісні агрегати, котрі завдяки підвищеній густині глини та великому діаметру швидко осаджуються. При цьому, у структуру поліютант-вмісних агрегатів включаються супутні забруднення (частки коксу, завислі речовини тощо), зв'язані структурами Extraflock Р 70. Це забезпечує високий ступінь вилучення смолистих речовин та інтенсивне прояснення стічної води (рис. 3.17).

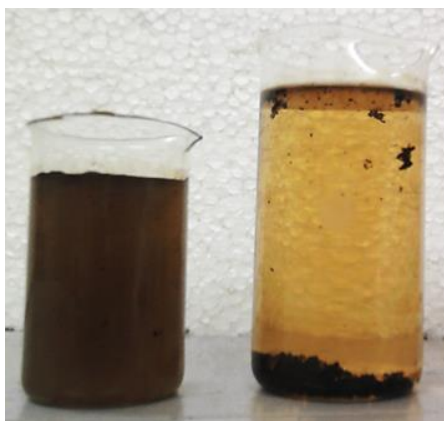


Рисунок 3.17 – Загальний вигляд проб СВКХВ до та після очищення

Специфічне темно-коричнєве забарвлення СВКХВ зумовлювалося сукупним впливом завислих та смолистих речовин, супутніх забруднень та інших органічних полютантів, після очищення ПБ+Ф, як видно з рис. 3.17, майже повністю зникало.

3.7 Дослідження впливу технологічних параметрів на ефективність адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин

У промислових умовах ефективність процесу очищення стічних вод від смолистих речовин буде залежати від багатьох факторів. Тому встановлено вплив таких технологічних параметрів, як температура, рН, вихідний вміст смолистих речовин, доза бентонітової глини і флокулянту Extraflock Р 70 на тривалість процесу очищення та ступінь вилучення смолистих речовин (рис. 3.18–3.22). Під час варіювання якогось одного з параметрів, значення усіх інших підтримувались на рівні оптимальних значень (встановлених за результатами факторного експерименту, рис. 3.3–3.5).

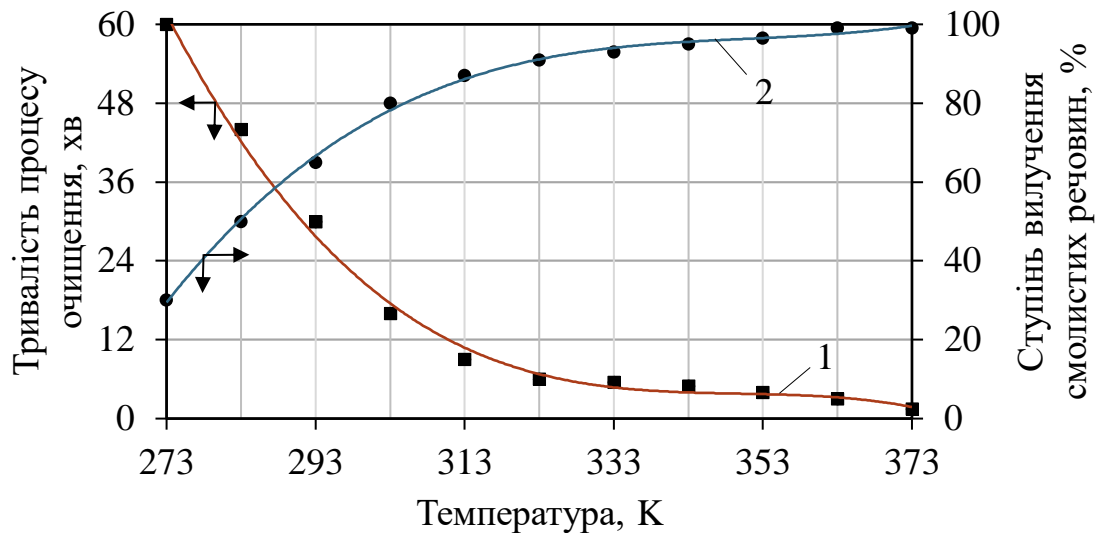


Рисунок 3.18 – Залежність тривалості очищення (1) і ступеня вилучення смолистих речовин (2) від температури стічних вод (доза лужної бентонітової глини 100 мг/дм^3 ; доза Extraflock P 70 4 мг/дм^3 ; вихідна концентрація смолистих речовин 265 мг/дм^3 ; $\text{pH} = 8,1$)

З рис. 3.18 можна бачити, що підвищення температури стічної води з 273 К до 373 К скорочує тривалість очищення з 60 до 3 хв., збільшуючи, таким чином, ступінь вилучення смолистих речовин у 3 рази (з 33 % до 99 %). Тобто залежність між температурою і сукупною ефективністю очищення є суттєвою. Це зумовлюється тим, що у гарячій воді ($T > 313 \text{ К}$) гідроліз флокулянтів і гідрофікація часток бентонітової глини протікає інтенсивніше ніж у холодній ($T < 283 \text{ К}$), за рахунок активізації теплового руху молекул рідини. Це, в свою чергу, засвідчує значний вклад флокуляції у загальну швидкість процесу очищення, і переважання її над адсорбцією, яка є екзотермічним процесом (табл. 3.5). Температурні умови ведення очищення на УБХО ($T = 310\text{--}325 \text{ К}$) забезпечують стабільно високу ефективність очищення.

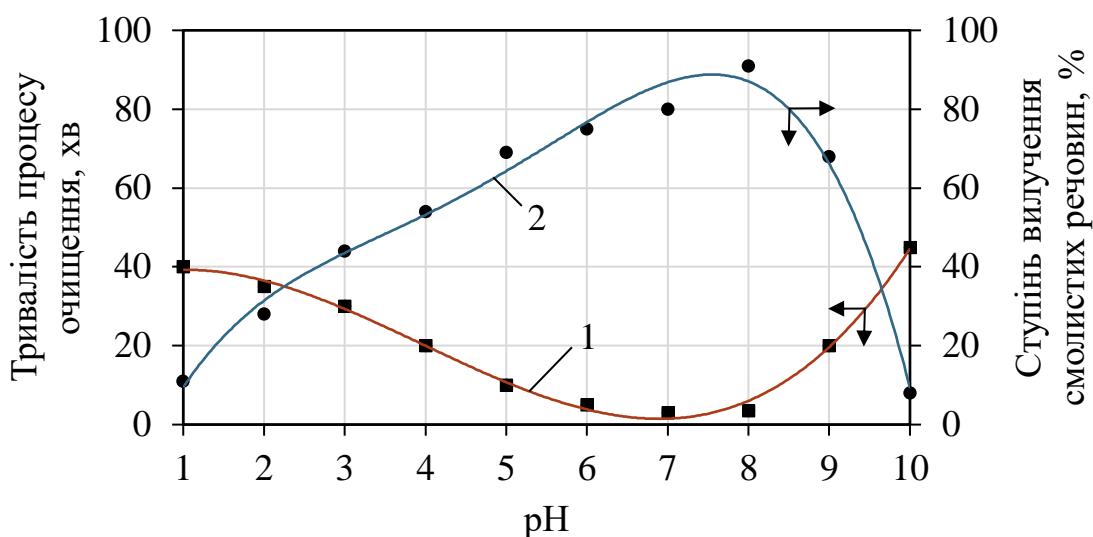


Рисунок 3.19 – Залежність тривалості очищення (1) і ступеня вилучення смолистих речовин (2) від водневого показника (pH) стічної води (доза лужної бентонітової глини 100 мг/дм³; доза Extraflock P 70 4 мг/дм³; вихідна концентрація смолистих речовин 265 мг/дм³; T = 323 K)

З рис. 3.19 видно, що найбільший ступінь вилучення смолистих речовин досягається при pH стічної води 7–8, а найкоротша тривалість очищення – при pH = 6,5...7,5. Подальше підвищення водневого показника води гальмує процес очищення. Припускається, що у нейтральному і слабо-лужному середовищі гідроліз катіонного флокулянту є найбільш повним, а вплив на нього розчинених забруднень – найменшим. Одночасно з цим, взаємодія часточок бентонітової глини з молекулами смолистих речовин в такому середовищі, ймовірно, активізується за рахунок посилення електрофільного заміщення, котре властиве молекулам ПАВ, з адсорбційними центрами на поверхні бентонітової глини та функціональними групами Extraflock P 70 [35]. Умови проведення процесу очищення на УБХО (pH = 7,5–8,5) сприяють високому ступеню очищення стічної води з використанням ПБ+Ф.

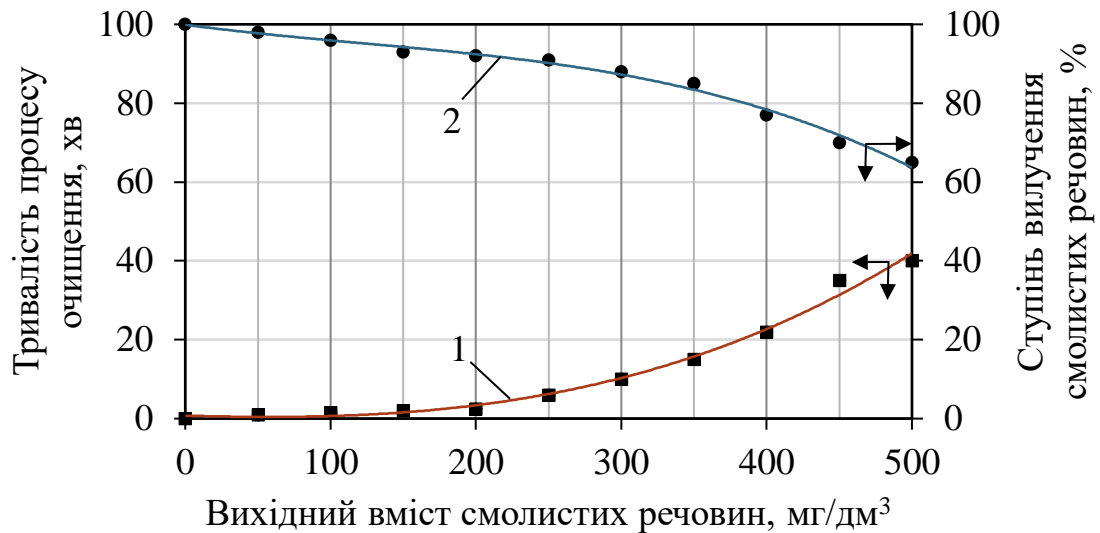


Рисунок 3.20 – Залежність тривалості очищення (1) і ступеня вилучення смолистих речовин (2) від вихідної концентрації смолистих речовин (доза лужної бентонітової глини 100 мг/дм³; доза Extraflock P 70 4 мг/дм³; T = 323 K; pH = 8,1)

Дані рис. 3.20 засвідчують, що збільшення вихідного вмісту смолистих речовин в інтервалі 100–500 мг/дм³ призводить до подовження часу очищення (до 40 хв.) і зниження ступеня вилучення смолистих речовин (на 35 %). Внаслідок збільшення концентрації політванту відбувається вичерпання сорбційної здатності бентонітової глини і використання полімерних структур флокулянту. Проте, навіть у такому широкому діапазоні, поєднання оптимальних доз бентонітової глини і флокулянту забезпечує стабільно високий ступінь очищення стічних вод (65–99 %). В умовах ведення очищення на УБХО середньорічний вміст смолистих речовин рідко перевищує 200–400 мг/дм³ (за умови відсутності аварійних ситуацій), що сприяє стабільному дотриманню нормативного вмісту політванту в очищеній воді.

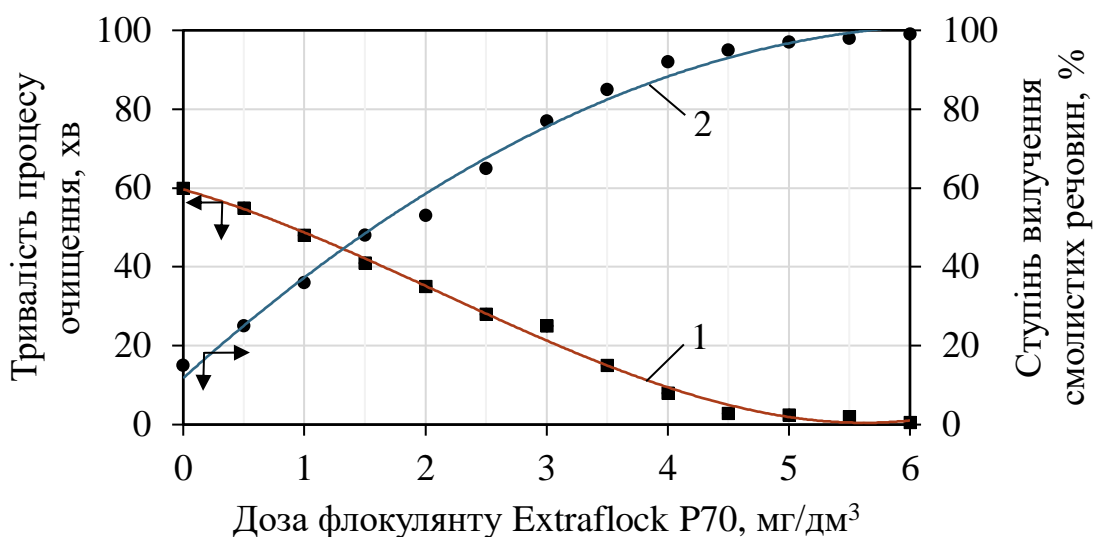


Рисунок 3.21 – Залежність тривалості очищення (1) і ступеня вилучення смолистих речовин (2) від кількості доданого Extraflock Р 70 (доза лужної бентонітової глини 100 мг/дм³; вихідна концентрація смолистих речовин 265 мг/дм³; Т = 323 К; рН = 8,1)

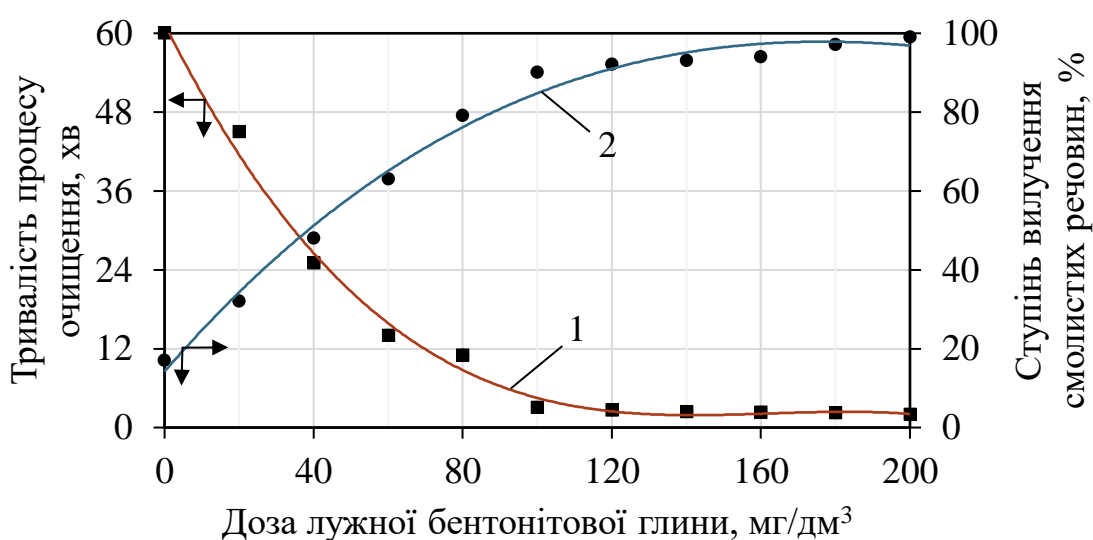
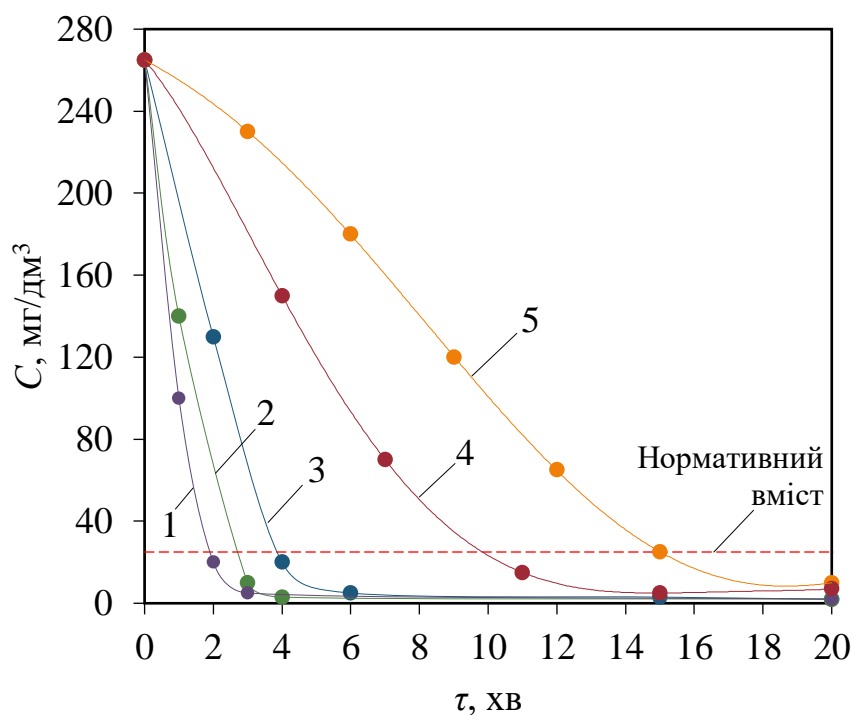


Рисунок 3.22 – Залежність тривалості очищення (1) і ступеня вилучення смолистих речовин (2) від кількості доданої лужної бентонітової глини (доза Extraflock Р 70 4 мг/дм³; вихідна концентрація смолистих речовин 265 мг/дм³; Т = 323 К; рН = 8,1)

Дані (рис. 3.21, 3.22) показують, що збільшення дози бентонітової глини і флокулянту, призводить до різкої втрати седиментаційної стійкості системи та підвищує ступінь влучення смолистих речовин до 95 %. Збільшення дози флокулянту Extraflock P 70 більше $4,5 \text{ мг/дм}^3$ та бентонітової глини більше 120 мг/дм^3 , не призводить до подальшого скорочення тривалості очищення менше ніж 1–3 хв. Поєднання оптимальних доз (4 мг/дм^3 флокулянту і 100 мг/дм^3 глини) забезпечує досягнення нормативного вмісту смолистих речовин за 1–4 хв.

Гідродинамічний режим руху рідини суттєво впливає на процеси флокуляції, адгезії та адсорбції, визначаючи інтенсивність перенесення емульсованих і розчинених смолистих речовин з об'єму розчину до поверхні глини. Під час досліджень гідродинамічний режим варіювали шляхом регулювання частоти перемішування в інтервалі 50–400 об/хв (рис. 3.23).



1 – 400 об/хв; 2 – 300 об/хв; 3 – 200 об/хв; 4 – 100 об/хв; 5 – 50 об/хв

Рисунок 3.23 – Залежність вмісту смолистих речовин C від тривалості очищення τ при різній інтенсивності перемішування за температури 323 К

Для уніфікації результатів дослідження інтенсивність перемішування виражено через критерій Рейнольдса, розрахований за формулою [126]:

$$Re = \frac{nd_M^2 \rho}{\mu}, \quad (3.6)$$

де n – число обертів мішалки, c^{-1} ;

d_M – діаметр мішалки, м;

ρ – густина рідкої фази, $кг/м^3$;

μ – динамічний коефіцієнт в'язкості рідкої фази, $Па \cdot c$.

Одержано наступні значення критерію Рейнольдса: 50 об/хв = 2165; 100 об/хв = 4330; 200 об/хв = 8660; 300 об/хв = 12990; 400 об/хв = 17320.

Згідно з рис. 3.23, ефективність вилучення смолистих речовин при застосуванні ПБ+Ф суттєво залежить від інтенсивності перемішування. При цьому, збільшення турбулізації гідродинаміки перемішування скорочує час, необхідний для досягнення нормативного вмісту політанта з 15 хв при ламінарному режимі до 2 хв при турбулентному.

Загальна динаміка скорочення тривалості досягнення нормативного вмісту смолистих речовин при збільшенні критерію Рейнольдса чітко простежується на рис. 3.24.

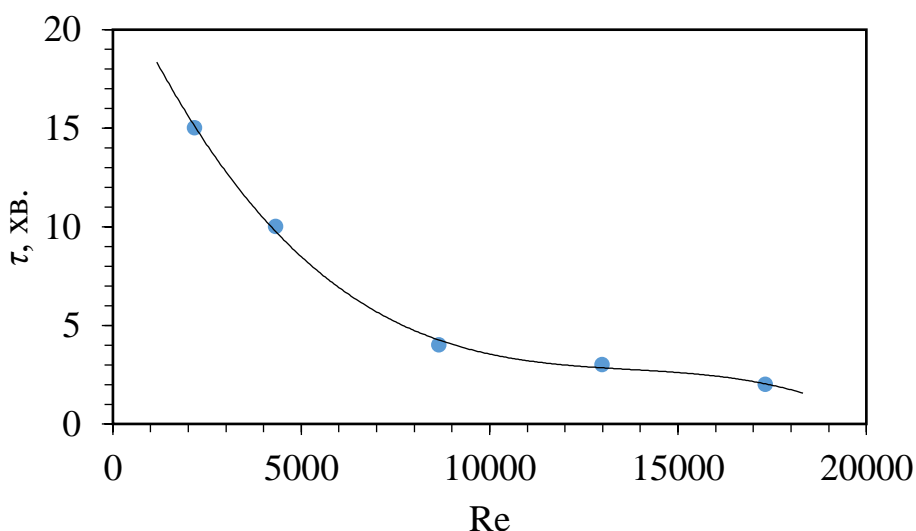


Рисунок 3.24 – Залежність тривалості досягнення нормативного вмісту смолистих речовин τ від гідродинамічних умов процесу

У випадку ламінарного режиму перемішування ($Re < 2300$) зменшення концентрації політанта в розчині вирівнюється у напрямку градієнта потоку з

невеликою швидкістю. Час досягнення нормативного вмісту смолистих речовин становить 15 хв. Збільшення швидкості потоку при перехідному режимі ($2300 < Re < 8660$) викликає перемішування усієї маси рідини. При цьому, в усьому об'ємі рідини концентрація політантау залишається практично однаковою. Тривалість досягнення нормативного вмісту політантау становить 5–14 хв. Технологічно доцільна область гідродинамічного режиму для очищення бентонітовою глиною і флокулянтном знаходиться в області перехідних та помірно-турбулентних значень ($Re = 8660–12990$ або $200–300$ об/хв). За таких умов досягається високий ступінь вилучення смолистих речовин за короткий проміжок часу (180–250 с), що дозволяє заощаджувати енергоресурси на очищення. Збільшення інтенсивності перемішування до значень $Re > 13000$ призводить до перевитрат енергоресурсів при незначному скороченні тривалості очищення (до 60–120 с).

Тому, що підвищення інтенсивності перемішування СВКХВ з бентонітом інтенсифікує процес очищення, зроблене вище припущення про те, що швидкість вилучення смолистих речовин на бентонітовій глині лімітується зовнішньодифузійним масопереносом в приграничному шарі, набуває експериментального підтвердження. Дослідні дані свідчать, що інтенсивне перемішування у помірно-турбулентному потоці зумовлює швидку гідратацію і спухання часточок глини, зчеплення їх ланцюжками гідрофікованого флокулянту. Це дозволяє рекомендувати інтенсивність перемішування, яка відповідає $Re\ 9000–10000$, до промислового впровадження в апаратах з механічними перемішувачами.

Висновки до розділу 3

Основні результати даного розділу опубліковані здобувачем у працях [89, 98, 101–112, 131].

1. Показано, що природна лужна бентонітова глина характеризується фізико-хімічними властивостями, котрі дозволяють успішно використовувати її для очищення СВКХВ від смолистих речовин: показник адсорбції за метиленовим синім 280 мг/г, ємність катіонного обміну 87,5 мг-екв/г. Додавання катіонного флокулянту Extraflock P 70 зменшує дозу лужної бентонітової глини, необхідну для досягнення нормативного вмісту смолистих речовин, у 2–3 рази, у порівнянні з аніонним Extraflock N 160.

2. За результатами проведення повного факторного експерименту в інтервалі значень параметрів впливу на процес: T (298–308 К), pH (7,5–8,5), початкової концентрації смолистих речовин (100–500 мг/дм³), дози бентонітової глини (50–200 мг/дм³) та дози Extraflock P 70 (2–6 мг/дм³) – одержано рівняння регресії другого порядку, котре дозволяє визначити теоретичну концентрацію смолистих речовин в очищеній воді на основі дози флокулянту та бентонітової глини і початкового вмісту смолистих речовин:

$$Y_0 = -29,7349 + 10,2937 \cdot X_2 - 4,0493 \cdot X_3 - \\ - 0,0239 \cdot X_4 + 0,0069 \cdot X_5 - 0,7059 \cdot X_2^2 + 0,2793 \cdot X_3^2 + \\ + 0,2212 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,0027 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,0001 \cdot X_3 \cdot X_4$$

Дане рівняння адекватно описує дослідні дані, середня відносна похибка та стандартне відхилення рівняння знаходиться у межах $< 10 \%$.

Встановлено та експериментально підтверджено оптимальні дози лужної бентонітової глини та Extraflock P 70, які складають 100 мг/дм³ та 4 мг/дм³, відповідно.

3. Встановлені закономірності рівноважної адсорбції смолистих речовин на бентонітовій глині вказують на її залежність від типу глини, процес відбувається переважно за фізичним механізмом ($\Delta H < 50$ кДж/моль). Показано, що експериментальні дані рівноважної адсорбції смолистих речовин на ПБ найбільш

точно описує модель Фрейндліха ($R^2 = 0,999$), що може вказувати на неоднорідність енергетичних взаємодій молекул смолистих речовин з поверхнею бентоніту. Адсорбція в даному випадку є самовільним процесом ($\Delta G < 0$).

4. Переважний радіус поліютант-вмісних агрегатів дисперсної фази СВКХВ, котрі утворюються при внесенні у воду природної лужної бентонітової глини, у присутності Extraflock P 70 збільшується з 27 мкм до 76 мкм, а швидкість седиментації агрегатів зростає з 0,65 мм/с до 3,49 мм/с. При цьому досягається високий ступінь вилучення смолистих речовин – 96 %, в залежності від вихідного вмісту поліютанту, очищення триває 1–4 хв.

5. Встановлено, що швидкість адсорбції смолистих речовин з СВКХВ у початковий період часу визначається швидкістю зовнішнього масопереносу. Цей час для зразків бентонітової глини становить, с: КБ – 300; ОБ – 600. Протягом цього періоду турбулізація потоків рідини інтенсифікує процес очищення. Швидкість адсорбції смолистих речовин ПБ+Ф протягом перших 250 с процесу визначається зовнішньодифузійним масопереносом. Коефіцієнт зовнішнього масопереносу β^* часток природної лужної бентонітової глини переважного радіусу 27 мкм становить $3,17 \cdot 10^{-2}$ м/с; в присутності Extraflock P 70, за рахунок агрегації часток глини до радіусу 76 мкм при флокуляції, β^* зменшується до $2,67 \cdot 10^{-2}$ м/с.

6. В інтервалі концентрацій поліютанту 50–400 мг/дм³ досліджено кінетику адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин з реальних СВКХВ при використанні ПБ+Ф. Встановлено вплив дози адсорбенту і флокулянту, гідродинамічних умов та часу контактування твердої і рідкої фаз, температури, рН середовища на ступінь вилучення поліютантів. Експериментально встановлено, що промислові умови ($T \approx 232$ К; $pH \approx 8$) процесу очищення на коксохімічних підприємствах сприяють глибокому вилученню смолистих речовин. Оптимальні гідродинамічні умови ведення процесу очищення у апаратах з механічними перемішувачами відповідають помірно-турбулентному режиму потоку: при $Re = 9000$ – 10000 ефективність вилучення смолистих речовин становить 96 %, тривалість процесу 3–5 хв.

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА АДГЕЗІЙНО-ФЛОКУЛЯЦІЙНИМ МЕТОДОМ

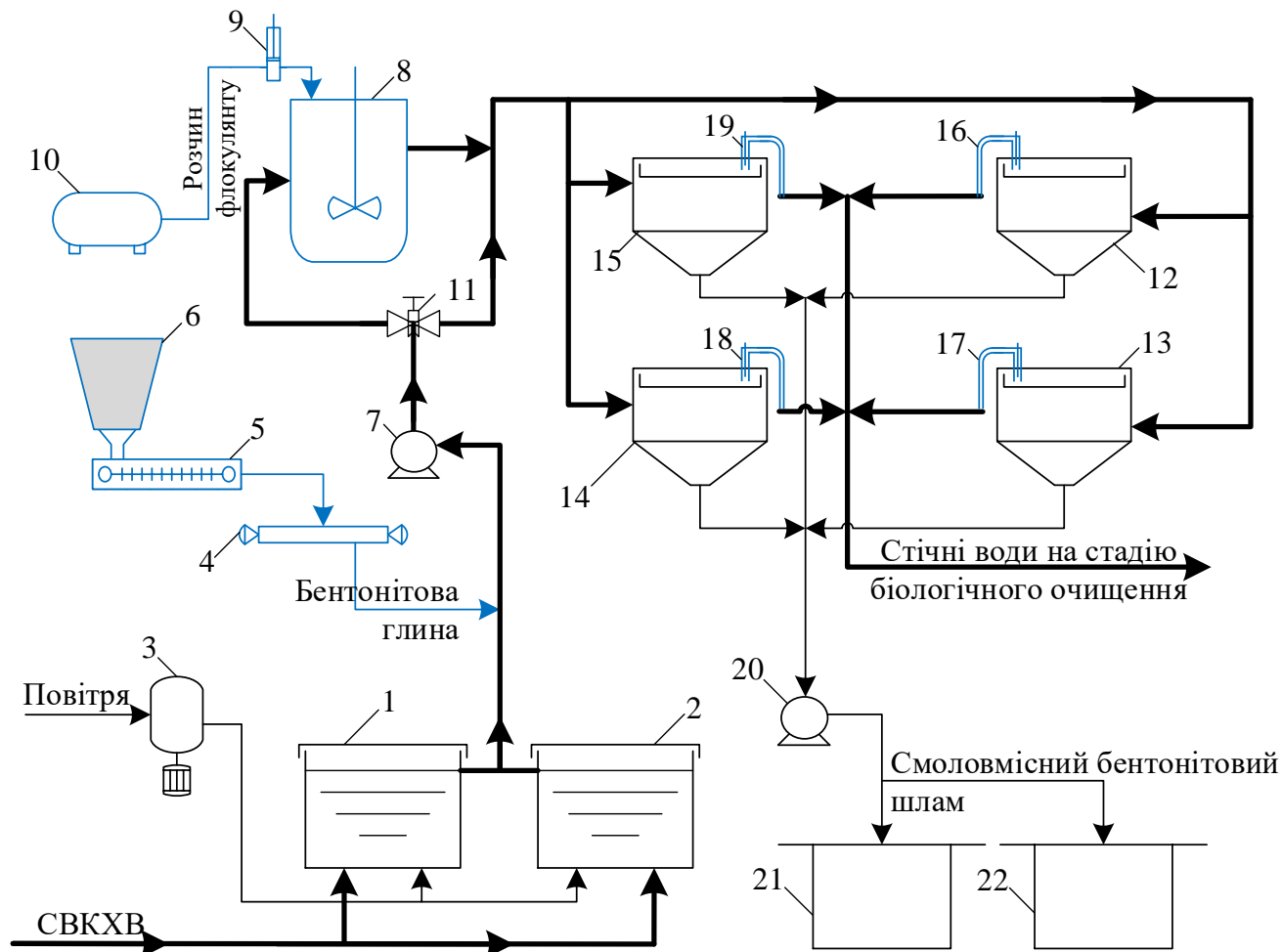
4.1 Опис технологічної схеми адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин

З метою доведення вмісту смолистих речовин до рівня ГДК та загальної інтенсифікації роботи УБХО, існуючу технологічну схему стадії механічного очищення СВКХВ удосконалено на основі результатів, отриманих в роботі. Принципова схема, в якій реалізується метод адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин, наведена на рис. 4.1 (нововведення виділено синім кольором).

Згідно зі схемою (рис. 4.1), процес очищення стічних вод зводиться до наступних стадій. Надлишкові надсмольні води смолопереробного цеху і стічні води з фенольної насосної станції цеху уловлювання хімічних продуктів коксування (загальний стік або СВКХВ) у кількості 125 м³/год надходять у два паралельно працюючі преаератори 1 і 2 в котрі з метою попереднього окиснення забруднень подається повітря від турбогазовувки 3. Подача повітря в преаератори становить 0,33 м³/м³. Природна лужна бентонітова глина у формі сухого порошку у кількості 100 мг/дм³ дозується у трубопровід подачі стічних вод за допомогою вагового дозатора 4, куди потрапляє з бункера бентоніту 6 по стрічковому транспортеру 5. У трубопроводі починається процес гідрофікації бентонітової глини. Насос 7 перекачує стічні води до апарату з мішалкою 8, в якому відбувається інтенсивне ($Re \approx 10000$) перемішування суміші бентонітової глини зі стічними водами, необхідне для ефективного вилучення смолистих речовин. Подача 0,1 % розчину флокулянту зі збірника 10 до апарату 8 у кількості 4 мг/дм³ регулюється дозувальним плунжерним насосом 9.

Далі стоки надходять до смоловідстійників 13-16, в яких смоло-вмісний

бентонітовий шлам випадає на дно апаратів, звідки перекачується насосом 20 у збірники 21 і 22. Знесмолена стічна вода видаляється з верхньої частини смоловідстійників сифонами 16–19 [157] та направляється на біологічне очищення, при цьому, відпадає необхідність у стадії флоатації.



1,2 – преаератор; 3 – турбогазовдувка; 4 – ваговий дозатор; 5 – стрічковий транспортер; 6 – бункер бентоніту; 7,20 – насос; 8 – апарат з мішалкою; 9 – дозувальний плунжерний насос; 10 – збірник 0,1 % розчину флокулянту; 11 – вентиль-перемикач; 12,13,14,15 – смоловідстійник; 16,17,18,19 – керований сифон; 21,22 – збірник смоловмісного шламу

Рисунок 4.1 – Принципова технологічна схема очищення СВКХВ від смолистих речовин

Як показано у Додатку А, протягом року спостерігаються періоди, коли вміст смолистих речовин у стічних водах, що надходять на УБХО, не перевищує норму.

В такі періоди обробка стоків бентонітовою глиною і Extraflock P 70 припиняється. Для цього удосконаленою схемою передбачено вентиль-перемикач 12, котрий перекидає подачу стічних вод у апарат 8 та переключає подачу стічних вод по байпасній лінії, безпосередньо до смоловідстійників.

Технологічна гнучкість розробленого методу вилучення смолистих речовин полягає в тому, що перемішування стічних вод з реагентами необов'язково має бути механічним: за необхідності, адсорбційно-флокуляційне очищення можна проводити при пневматичному перемішуванні (наприклад, у флотаторах). Проте, цей спосіб менш ефективний, ніж запропонований у дисертації.

Показники ефективності очищення стічних вод запропонованим методом наведено у таблиці 4.1 [158].

Таблиця 4.1 – Фізико-хімічні характеристики очищених СВКХВ

Показник	Значення	Показник	Значення
Смолисті речовини, мг/дм ³	10	Завислі речовини, мг/дм ³	20
Ціаніди, мг/дм ³	25	ХПК, мг(О ₂)/дм ³	1600
Феноли, мг/дм ³	366	рН	8,2
Роданіди, мг/дм ³	370	Густина, кг/м ³	989
Амоніак загальний, мг/дм ³	177	В'язкість, мПа·с	0,603
Забарвлення		Прозоре з рудим відтінком	

Дані таблиці 4.1 свідчать про високу ефективність розробленого методу очищення, в результаті якої забезпечується нормативний вміст смолистих речовин перед стадією біологічного очищення та усувається специфічне забарвлення і каламутність СВКХВ. Суттєвого вилучення амоніаку, роданідів, ціанідів та фенолу в результаті обробки ПБ+Ф не відбувається. Для інтенсифікації процесу біологічної деструкції фенолів в аеротенки слід вводити карбамід у кількості 0,4–0,6 кг/м³ [159]. В результаті такої обробки буде досягнуто вилучення фенолів до рівня 0,5 мг/дм³, а тривалість біодеструкції політанту скоротиться до 72 годин.

Клас токсичності бентонітової глини з адсорбованими речовинами, визначений у відповідності з нормативними матеріалами, обумовлює віднесення цих відходів до II класу небезпеки [160], тобто дану речовину можна утилізувати без особливої шкоди навколишньому середовищу.

Основним способом утилізації, котрий відповідає сучасній вимозі "*added value*", тобто отримання при утилізації додаткової матеріальної вигоди, є використання бентонітових шламів як наповнювачів або в'язучих добавок асфальтобітумних дорожніх матеріалів. Ліпофільна поверхня частинок шламу добре поєднується з бітумними асфальтами. Даний спосіб утилізації відпрацьованих бентонітових сорбентів отримав найбільше поширення в США, де використовується у дорожньому будівництві [58]. Альтернативною є утилізація бентонітових шламів шляхом введення їх до складу бітумної або керамічної черепиці. Ці шлами добре сумісні з матеріалом черепиці і представляють мінімальну загрозу для навколишнього середовища. Даний метод утилізації особливо поширений в європейських країнах, де керамічна черепиця є основним покрівельним матеріалом у індивідуальному житловому будівництві [54].

4.2 Техніко-економічне обґрунтування технологічних рішень

Розрахунок виконано для УБХО ПрАТ «Дніпровський КХЗ» продуктивністю 125 м³/год. Тому, що на підприємстві діє замкнений водооборотний цикл, прийнято, що 95 % очищених стічних вод направляються на гасіння коксу, а 5 % стоків скидаються у р. Дніпро. Розрахунок маси наднормативного скиду забруднюючої речовини у водний об'єкт зі зворотними водами внаслідок перевищення встановленого нормативу ГДС (гранично допустимого скиду) здійснювали за формулою [161]:

$$M_i = (C_{i\phi} - C_{i0}) \cdot Q_{i\phi} \cdot t \cdot 10^{-6}, \quad (4.1)$$

де M_i – маса наднормативного скиду i -ї забруднюючої речовини у водний об'єкт зі зворотними водами, т;

$C_{i\phi}$ – середня фактична концентрація i -ї забруднюючої речовини у зворотних водах, г/м³;

C_{id} – дозволена для скиду концентрація i -ї забруднюючої речовини, визначена при затвердженні ГДС, г/м³;

$Q_{i\phi}$ – фактичні витрати зворотних вод, м³/год;

t – тривалість скидання зворотних вод з порушенням нормативів ГДС, год;

10^{-6} – коефіцієнт перерахування маси забруднюючих речовин.

Середня фактична концентрація смолистих речовин у зворотних водах ПрАТ «Дніпровський КХЗ» прийнята рівною 45 г/м³ (табл. 2.1). Дозволена для скиду у водойму концентрація смолистих речовин прийнята рівною 0,3 г/м³ [162]. Тривалість скидання зворотних вод з порушенням нормативів ГДС прийнята рівною 100 діб/рік (2400 год). Фактичні витрати зворотних вод 6,25 м³/год.

Розрахунок розмірів відшкодування збитків (3), заподіяних водним об'єктам внаслідок скидів забруднюючих речовин зі зворотними водами з перевищенням встановленого нормативу ГДС, грн, здійснювали за формулою [161]:

$$Z = K_{\text{кат}} \cdot K_p \cdot K_z \cdot [(M_{i1} \cdot \gamma_{i1}) + (M_{i2} \cdot \gamma_{i2}) + \dots (M_{im} \cdot \gamma_{im})] \quad (4.2)$$

де $K_{\text{кат}}$ – коефіцієнт, що враховує категорію водного об'єкта, який визначається згідно з [161], $K_{\text{кат}} = 1,68$;

K_p – регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод, який визначається згідно з [161], $K_p = 1,28$;

K_z – коефіцієнт ураженості водної екосистеми [161], $K_z = 1,5$;

M_i – маса наднормативного скиду i -ї забруднюючої речовини у водний об'єкт зі зворотними водами, т;

γ_i – питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів, віднесений до 1 т умовної забруднюючої речовини, грн/т, який визначали за формулою

$$\gamma_i = \gamma \cdot A_i, \quad (4.3)$$

де γ – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у поточному році, грн/т, який визначали за формулою

$$\gamma = \gamma_{II} \cdot I / 100, \quad (4.4)$$

де γ_{II} – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у попередньому році, грн/т;

I – індекс інфляції (індекс споживчих цін), середньорічний по Україні за попередній рік, %;

A_i – безрозмірний показник відносної небезпечності i -ї забруднюючої речовини, який визначали за формулою

$$A_i = 1 / ГДК_i, \quad (4.5)$$

де $ГДК_i$ – безрозмірна величина, чисельно рівна ГДК i -ї забруднюючої речовини у воді водного об'єкта відповідної категорії. Для речовин, за якими відсутня величина граничнодопустимої концентрації, показник відносної небезпечності A_i приймається рівним 500 [161].

Проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів (γ_{II}) у 2011 році становив 766,96 грн/т [161]. Індекс інфляції (індекс споживчих цін), середньорічний по Україні за 2017 рік по відношенню до 2011 року склав 229 % [163]. Таким чином, проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів (γ) на початок 2018 року становив 1759,56 грн/т.

Згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 01.03.1999 р. № 303 «Про затвердження Порядку встановлення нормативів збору за забруднення навколишнього природного середовища і стягнення цього збору», суму збору за скиди (Π_c) обчислювали на підставі затверджених лімітів, виходячи з фактичних обсягів скидів, нормативів збору та коригувального коефіцієнта, наведеного в [164], і визначали за формулою

$$\Pi_c = \sum_{i=1}^n [(M_{ли} H_{би} K_{рб}) + (M_{пи} H_{би} K_{рб} K_{п})], \quad (4.6)$$

де $M_{ли}$ – обсяг скиду i -ї забруднювальної речовини в межах ліміту, т;

$M_{пи}$ – обсяг понадлімітного скиду (різниця між обсягом фактичного скиду й ліміту) i -ї забруднювальної речовини, т;

$H_{би}$ – норматив збору за тонну i -ї забруднювальної речовини, грн/т [165];

$K_{рб}$ – регіональний (басейновий) коригувальний коефіцієнт, що враховує територіальні екологічні особливості, а також еколого-економічні умови

функціонування водного господарства, $K_{pb} = 2,2$;

K_n – коефіцієнт кратності збору за понадлімітні скиди забруднювальних речовин, $K_n = 5$.

Розраховані за формулами 4.1–4.6 показники економічної доцільності розробленого методу очищення (на термін 1 рік) зведені у таблицю 4.2.

Таблиця 4.2 – Значення наднормового скиду та відвернутого економічного збитку, досягнуті за рахунок впровадження запропонованих удосконалень

Поллютант	H_{bi}	$M_{ли}$	$M_{пи}$	M_i	γ_i	A_i	$З$	$П_c$
	грн/т	т/рік			тис.грн/т	-	тис.грн/т	
Смолисті речовини	309	0,0045	0,6705	0,6750	880	500	1916	2,3

Чистий економічний ефект E_{ef} природоохоронних заходів визначали зіставленням досягнутого завдяки цим заходам економічного результату P , грн, із затратами на них $З$, грн [165]:

$$E_{ef} = P - З. \quad (4.7)$$

Економічний результат природоохоронних заходів P для одноцільових заходів виражали величиною відвернутого ними річного збитку від забруднення середовища B_3 , грн:

$$P = B_3. \quad (4.8)$$

Для багатоцільових природоохоронних заходів:

$$P = B_3 + \Delta Д, \quad (4.9)$$

де $\Delta Д$ – річний приріст додаткового доходу від поліпшення виробничих результатів діяльності підприємства, грн. Прийнято, що цей приріст для коксохімічного підприємства становитиме виручка від продажу бентоніт-вмісного шламу в якості зв'язуючого компоненту дорожніх покриттів вартістю 1000 грн/т. Даного шламу, при дозі бентоніту 100 г/м³ і дозі катіонного флокулянту 4 г/м³, для УБХО продуктивністю 125 м³/год, загалом утворюватиметься 75 т/рік (за вологості шламу 78 %, кількість товарного в'язучого – 16,5 т/рік).

Затрати на природоохоронні заходи Z визначають за формулою:

$$Z = C + E_n K, \quad (4.10)$$

де C – річні експлуатаційні затрати на природоохоронному об'єкті, грн.;

K – капітальні вкладення на будівництво природоохоронного об'єкта, грн.;

E_n – нормативний коефіцієнт економічної ефективності капітальних вкладень природоохоронного призначення. Прийняли, що $E_n = 0,12$ [165]. Тоді:

$$Z = C + 0,12K. \quad (4.11)$$

Таким чином:

$$E_{\text{еф}} = B_z + \Delta D - C - 0,12K. \quad (4.12)$$

Загальну економічну ефективність природоохоронних затрат (капітальних вкладень у природоохоронні заходи) E_k , визначали діленням різниці між величиною річного обсягу економічного результату (P , грн) і величиною експлуатаційних затрат на обслуговування природоохоронних об'єктів (C , грн) на величину капітальних вкладень (K , грн) [165]:

$$E_k = (P - C)/K. \quad (4.13)$$

При розрахунках прийняли, що вартість природної лужної бентонітової глини згідно з середньо-ринковими цінами по Україні на початок 2018 року, становить 3 300 грн/т [166]; вартість катіонного флокулянту на основі поліакриламід (Extraflock P 70 або його аналогів) – 50 000 грн/т [167]. За умови застосування флокулянту дозою 4 мг/дм³, вартість річного запасу речовини складе 150 000 грн.; бентонітової глини дозою 100 мг/дм³, вартість річного запасу глини – 247 500 грн. Сума цих витрат становитиме річні експлуатаційні затрати. Капітальні витрати теоретично розраховані на основі вартості типової хімічної апаратури (бункер, дозатор, стрічковий транспортер, проточний апарат-змішувач).

Підраховані за формулами (4.7–4.13) і перераховані на термін 1 рік величини зведені в таблицю 4.3.

Таблиця 4.3 – Економічні показники розробленої технології

С	К	В _з	ΔД	Е _{еф}	Е _к
тис. грн/рік					-
398	1000	1916	16,5	1414	14

Аналіз даних табл. 4.3 дає підстави вважати розроблений метод очищення СВКХВ перспективним з точки зору економічної доцільності тому, що в результаті його впровадження підприємством буде досягатись економія фінансових коштів у розмірі 1,4 млн.грн/рік за рахунок попередження збитків, заподіяних водним об'єктам внаслідок скиду забруднюючих речовин зі зворотними водами з перевищенням встановленого нормативу ГДС смолистих речовин.

Висновки до розділу 4

1. Розроблено метод вилучення смолистих речовин на стадії механічного очищення СВКХВ, згідно з яким шляхом додавання природної лужної бентонітової глини у кількості 100 мг/дм^3 з добавкою катіонного флокулянту Extraflock P 70 дозою 4 мг/дм^3 забезпечується ефективне очищення від смолистих речовин до їх вмісту в очищеній воді 10 г/м^3 . Даний метод очищення стічних вод захищено патентом України.

2. Техніко-економічна оцінка розробленого методу очищення для УБХО продуктивністю $125 \text{ м}^3/\text{добу}$ і середньо-річним вмістом політанта у зворотних водах 45 мг/дм^3 свідчить про можливість зменшення збитку гідросфері у розмірі 1,4 млн.грн/рік. Осади, утворені в результаті очищення, доцільно утилізувати шляхом використання їх як компонентів асфальтобітумних дорожніх покриттів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертації, що є завершеною науково-дослідною роботою, одержано нові теоретичні результати, які дозволяють вирішити конкретну прикладну задачу – інтенсифікації процесу очищення СВКХВ від смолистих речовин. Виконано комплекс досліджень по встановленню ефективності сорбції та адгезії смолистих речовин на бентонітовій глині окремо, та в присутності флокулянтів у рівноважному і кінетичному режимах, на основі чого обґрунтовано раціональні умови адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин зі СВКХВ.

1. Встановлено, що за адсорбційними властивостями лужна бентонітова глина у нативній формі у 5–6 разів переважає лужноземельну, і є порівняною за цим показником до кисло- і основно-активованих форм бентонітової глини, що доводить доцільність використання її для очищення СВКХВ. Оптимальним флокулянтом для агрегації часток природної лужної бентонітової глини та вилучення смолистих речовин зі СВКХВ є катіонний Extraflock P 70: добавка Extraflock P 70 скорочує дозу глини, необхідну для доведення вмісту політанта до рівня ГДК, з 230–320 мг/дм³ до 100–110 мг/дм³.

2. За результатами повного факторного експерименту по дослідженню очищення СВКХВ від смолистих речовин в інтервалі початкових концентрацій політанта 50–400 мг/дм³ природною лужною бентонітовою глиною дозою 50–200 мг/дм³ з додаванням Extraflock P 70 у кількості 2–6 мг/дм³ отримано апроксимаційну залежність яка дозволяє прогнозувати вміст смолистих речовин в очищеній воді на основі дози бентонітової глини, дози флокулянту та початкової концентрації політанта; встановлені оптимальна доза бентонітової глини (100 мг/дм³) і доза Extraflock P 70 (4 мг/дм³), поєднання яких забезпечує доведення вмісту смолистих речовин в очищеній воді до 10 мг/дм³.

3. Встановлено, що кислотна та основна активація бентонітової глини призводить до зменшення адсорбційної ємності по відношенню до смолистих речовин з 3,7 моль/г до 2 моль/г, а також збільшує вільну енергію Гіббса з – 3,5 кДж/г до –1,8 кДж/г, що свідчить про зниження ефективності сорбційно-

адгезійної взаємодії, незважаючи на збільшення площі питомої поверхні бентоніту у 2–3 рази.

4. Показано, що при вилученні смолистих речовин зі СВКХВ на ПБ відбувається утворення полімолекулярних структур навколо часток бентоніту, а взаємодія глини з полютантом протікає за рахунок заміщення молекул води на поверхні глини. При цьому, теплота адгезії першого шару смолистих речовин на ПБ становить 8,1 кДж/моль, що перевищує теплоту адсорбції першого шару молекул води на 1,8 кДж/моль, тобто процес є енергетично вигідним.

5. За результатами седиментаційного аналізу дисперсної фази СВКХВ доведено, що найбільш ефективним методом вилучення смолистих речовин є сумісне використання природної лужної бентонітової глини дозою 100 мг/дм³ і Extraflock P 70 дозою 4 мг/дм³. Експериментально доведено, що за даних умов забезпечується максимальна інтегральна швидкість осадження полютант-вмісних агрегатів 3,49 мм/с та інтенсивне прояснення води протягом 1–4 хв. При цьому, за рахунок утворення полютант-вмісних агрегатів бентонітової глини радіусом 76 мкм, досягається високий ступінь вилучення смолистих речовин – 95 %.

6. Встановлено, що протягом перших 250 с процесу, швидкість адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин із використанням природної лужної бентонітової глини з добавкою Extraflock P 70 визначається зовнішньодифузійним масопереносом. За таких умов підвищення турбулізації потоків рідини у діапазоні Re 9000–10000 забезпечує досягнення нормативного вмісту смолистих речовин за 180–250 с. Поверхневий коефіцієнт зовнішнього масопереносу при цьому становить $2,64 \cdot 10^{-2}$ м/с.

7. Попереджені екологічні збитки в результаті впровадження запропонованого методу очищення СВКХВ становлять для окремого коксохімічного підприємства 1,4 млн.грн/рік.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кагасов В. М. Очистка сточных вод коксохимических предприятий: монография / В. М. Кагасов, Е. К. Дербышева. – Екатеринбург: «Полиграфист», 2003. – 189 с.
2. Гіроль М. М. Технології водовідведення промислових підприємств: Навчальний посібник / М. М. Гіроль, А. М. Гіроль, А. М. Гіроль. – Рівне: НУВГП, 2013. – 625 с.
3. Долина Л. Ф. Сточные воды предприятий черной металлургии и способы их очистки. Справ. пос. / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск: Молодежная Экологическая Лига Приднепровья, 1998. – 44 с.
4. Рубчевский В. Н. Особенности технологии мокрого тушения кокса на ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» [Електрон. ресурс] / В. Н. Рубчевский, А. В. Подлубный, А.П. Гринь [и др.] // УглеХимический журнал. – 2014. – № 1–2. – С. 32–40. – Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ukhj_2014_1-2_6.pdf.
5. Борисенко А. Л. Регулирование выбросов загрязняющих веществ и обращение с отходами на коксохимических заводах Украины [Електрон. ресурс] / А. Л. Борисенко, А. С. Малыш, Е. Ю. Спирина [и др.] // УглеХимический журнал. – 2015. – № 3. – С. 43–51. – Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ukhj_2015_3-4_9.
6. Ковалев Е. Т. Эффективность охраны окружающей среды на коксохимических предприятиях Украины [Електрон. ресурс] / Е. Т. Ковалев, А. С. Малыш, А. Л. Борисенко [и др.] // Экология и промышленность. – 2006. – № 3. – С. 6–8. – Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ekolprom_2006_3_3.
7. Старовойт А. Г. Природоохранная работа коксохимических предприятий Украины [Електрон. ресурс] / А. Г. Старовойт // Экология и промышленность. – 2014. – № 4. – С. 45–49. – Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ekolprom_2014_4_8.
8. Зингерман Ю. Е. Снижение пылевых выбросов на коксохимических предприятиях [Електрон. ресурс] / Ю. Е. Зингерман, Т. Ф. Трембач // Экология и

промышленность. – 2006. – № 3. – С. 17–19. – Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ekolprom_2006_3_7.

9. Лондонг Й. Очистка промышленных сточных вод: пер. с нем. / Й. Лондонг, К.-Х. Розенвинкель. Под общ. ред. проф. д.т.н. Ф. В. Кармазина. – СПб.: Новый журнал, 2012. – 384 с.

10. Лазарев Н. В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров, и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах / Н. В. Лазарев, Э. Н. Левина, И. Д. Гдаскина. – Л.: «Химия», 1976. – 1824 с.

11. Фрог Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. Г. Первов. – М.: Издательство АСВ, 2015. – 512 с.

12. Ковалев Е. Т. Показатели эмиссии загрязняющих веществ в атмосферный воздух основных производств коксохимических предприятий [Электрон. ресурс] / Е. Т. Ковалев, А. С. Малыш, А. Л. Борисенко [и др.] // Экология и промышленность. – 2013. – № 1. – С. 101–106. – Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ekolprom_2013_1_21.

13. Физико–химические методы очистки воды. Управление водными ресурсами / Под ред. И. М. Астрелина и Х. Ратнавиры. – Проект «Water Harmony», 2015. – 614 с.

14. Петрушка І. М. Роль природних сорбентів в забезпеченні екологічної безпеки водних ресурсів / І. М. Петрушка, М. С. Мальований // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2013. – Вип. 43, Т. 1. – С. 191–195.

15. Мала гірнича енциклопедія, т. 1 / За редакцією В. С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2004. – 640 с.

16. Bergaya F. Handbook of clay science / F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Legaly. – Amsterdam: Elsevier, 2014. – 1674 p.

17. Mukherjee S. The science of clays. Application in Industry, Engineering and Environment / S. Mukherjee. – Dordrecht: Springer, 2013. – 351 p.

18. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Г. Парфит, К. Рочестер. – М.: «Мир», 1986. – 488 с.

19. Мала гірнича енциклопедія, т. 2 / За редакцією В. С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2007. – 652 с.
20. Limei W. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite / W. Limei, L. Libing, L. Guocheng // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 454. – pp. 1–7.
21. Сало Д. П. Натриевые формы отечественных бентонитов и их физико–химические свойства / Д. П. Сало, Е. Н. Гриценко, С. И. Вишневская [и др.] // *Труды ХФИ*. – 1962. – №. 2. – С. 10–12.
22. Андреева О. О. Геолого-економічний аналіз мінерально-сировинної бази бентонітових глин України: автореф. дис. канд. геолог. наук: 04.00.19 / О. О. Андреева; Київський національний університет ім. Тараса Шевченка. – К., 2011. – 20 с.
23. Onal M. Physicochemical properties of bentonites: an overview / M. Onal // *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B*. – 2006. – V. 52 (2). – pp. 7–21.
24. Соколова Т. А. Глинистые минералы в почвах / Т. А. Соколова, Т. Я. Дронова, И. И. Толпешта. – Тула: «Гриф и К», 2005. – 336 с.
25. Зеленцов В.И. Электрообработка природных сорбентов / В. И. Зеленцов, Дацко Т. Я. // *Электронная обработка материалов*. – 2006. – № 3. – С. 128–137.
26. Mirmohamadsadeghi S. An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater / S. Mirmohamadsadeghi, T. Kaghazchi, M. Soleimani [and oth.] // *Applied Clay Science*. – 2012. – V. 59–60. – pp. 8–12.
27. Zorica P. Tomić Modification of smectite structure by sulfuric acid and characteristics of the modified smectite / Zorica P. Tomić, Svetlana B. Antić Mladenović, Biljana M. Babić [and oth.] // *Journal of Agricultural Sciences*. – 2011. – V. 56, N. 1. – pp. 25–35.
28. Панкина Г. В. Оптимизация кислотной обработки бентонитовых глин отечественных месторождений / Г. В. Панкина, П. А. Чернавский [и др.] // *Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. – 2010. – Т. 51, № 2. – С.75–80.

29. Runliang Zhu Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review / Runliang Zhu, Qingze Chen, Qing Zhou [and oth.] // *Applied Clay Science*. – 2016. – V. 123. – pp. 239–258.
30. Feng-shan Zhou Preparation and mechanism of a new enhanced flocculant based on bentonite for drinking water / Feng-shan Zhou, Jie Li, Lin Zhou [and oth.] // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2015. – V. 57. – pp. 1–8.
31. Betega de Paiva L. Organoclays: Properties, preparation and applications / L. Betega de Paiva, A. R. Morales, F. R. V. Díaz // *Applied Clay Science*. – 2008. – V. 42. – pp. 8–24.
32. Salem M. Musleh Removal of organic pollutants from aqueous solutions using natural and modified Jordanian bentonite / Salem M. Musleh, Samar A. Ahmad, Nabil M. Eldurini // *International Journal of Recent Scientific Research*. – 2014. – V. 5 (5). – pp. 996–1001.
33. Song K. Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane / K. Song, G. Sandi // *Clays and Clay Minerals*. – 2001. – V.49, N. 2. – pp. 119–125.
34. Наседкин В. В. Органоглины. Производство и основные направления использования / В. В. Наседкин, К. В. Демиденко, Н. М. Боева [и др.] // *Актуальные инновационные исследования: наука и практика*. – 2012. – № 3. – С. 1–19.
35. Smol M. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous solutions on different sorbents / M. Smol, M. Włodarczyk–Makuła, D. Włóka // *Civil and Environmental Engineering Reports*. – 2014. – V. 13 (2). – pp. 87–96.
36. Nourmoradi H. Multi-Component Adsorption of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, And Xylene from Aqueous Solutions by Montmorillonite Modified with Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide / H. Nourmoradi, Mehdi Khiadani, M. Nikaeen // *Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 58. – pp. 1–10.
37. Петрушка І. М. Сумісний помел та кислотне модифікування бентонітів з метою отримання сорбенту для очищення рідинних середовищ від органічних забруднювачів / І. М. Петрушка, М. С. Мальований // *Вісник Кременчуцького*

національного університету імені Михайла Остроградського. – Кременчук: КрНУ. – 2012. – № 2/2012 (73), ч.1. – С. 167–170.

38. Сергеев Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – М.: КДУ, 2007. – 333 с.

39. Schoonheydt R. A. The surface properties of clay minerals / R. A. Schoonheydt, C. T. Johnston // EMU Notes in Mineralogy. – 2011. – V. 11. – pp. 337–373.

40. Наседкин В. В. Bentonит в промышленности России // В. В. Наседкин, Ф. С. Кваша, В. В. Стаханов. – М.: ГЕОС, 2001. – 170 с.

41. Nascimento G. M. Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals / G. M. Nascimento. – InTech. [Open Access], 2016. – 192 p.

42. Rouquerol F. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications / F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W Sing [and oth.] – Elsevier, 2014. – 632 p.

43. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – К.: «Наукова думка», 1975. – 350 с.

44. Кировская И. А. Адсорбционные процессы / И. А. Кировская. – Иркутск: Изд-во Иркут. Ун-та, 1995. – 304 с.

45. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич. – К.: «Наукова думка», 1981. – 208 с.

46. Пат. 42498 А Україна, МПК⁷ C02F 1/28, C02F 1/48. Спосіб очистки стічних вод від нафтопродуктів / М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, О. П. Хохотва; заявник та патентовласник Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут". – № 2001031781; заявл. 16.03.2001; опубл. 15.10.2001, бюл. № 9.

47. Пат. 2093241 Рос. Федерация, МПК⁶ B01D15/00, C02F1/58. Способ удаления диспергированных и эмульгированных масел из сточных вод / Л. А. Воропанова, А. С. Швыдко, С. Г. Рубановская, Ю. Б. Кривченко, заявит. и патентообл. Северо-Кавказский государственный технологический университет. – № 94045299/25; заявл. 27.12.1994; опубл. 20.10.1997, бюл. № 11.

48. Пат. 2252918 Рос. Федерация, МПК⁷ C02F1/28, C02F1/28, C02F101:32. Способ очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов / В. И. Корчагин, Е. В. Складнев, И. В. Кузнецова, заявит. и патентообл. Государственное образовательное учреждение Воронежская государственная технологическая академия. – № 2003133061/15; заявл. 11.11.2003; опубл. 27.05.2005, бюл. № 6.

49. Пат. 94040738 Рос. Федерация, МПК⁶ B01D61/14, B01D65/06, C02F9/00. Способ разделения устойчивых водомасляных эмульсий методом ультрафильтрации / А. А. Поворов, Л. В. Ерохина, Н. А. Шиненкова, заявит. и патентообл. Научно-производственное предприятие "Мембранная технология". – № 94040738/26; заявл. 04.11.1994; опубл. 20.08.1996, бюл. № 8.

50. Пат. 32931 Україна, МПК C02F 1/46. Спосіб очищення стічних вод / В. В. Кручина, В. Ф. Левченко, В. Ф. Гайдуков; заявник та патентовласник Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського. – № u200800176; заявл. 03.01.2008; опубл. 10.06.2008, бюл. № 11.

51. Пат. 40500 А Україна, МПК⁷ C02F 1/46. Спосіб очищення маслоемульсійних стічних вод / В. Ф. Левченко, О. М. Глупак, Ю. В. Левченко; заявник та патентовласник Харківська державна академія міського господарства (ХДАМГ). – № 2001042179; заявл. 03.04.2001; опубл. 16.07.2001, бюл. № 6.

52. Пат. 2093476 Рос. Федерация, МПК⁶ C02F1/465. Способ очистки сточных вод, содержащих масла и жиры / Ю. И. Сухарев, В. Р. Гофман, Е. В. Николаенко, заявит. и патентообл. Акционерное общество закрытого типа "Институт химических проблем промышленной экологии АЕН". – № 96103853/25; заявл. 27.02.1996; опубл. 20.10.1997, бюл. № 9.

53. Пат. 2297390 Рос. Федерация, МПК C02F1/46, C02F101/32. Способ очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты / В. В. Макарьин, В. М. Макаров, Л. А. Куликова, заявит. и патентообл. Ярославский государственный технический университет. – № 2005123217/15; заявл. 21.07.2005; опубл. 20.04.2007, бюл. № 5.

54. Пат. 2232134 Рос. Федерация, МПК⁷ C02F1/52, C02F1/48, C02F1/52, C02F101:32. Способ очистки сточных вод от эмульгированных масел /

Л. И. Соколов, А. М. Рупасов, заявит. и патентообл. Вологодский государственный технический университет. – № 2002133261/15; заявл. 09.12.2002; опубл. 10.07.2004, бюл. № 8.

55. Пат. 2148030 Рос. Федерация, МПК⁷ C02F1/52, C02F1/463, C02F101:32, C02F1/463. Способ очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические продукты / В. М. Макаров, В. В. Макарьин, С. Д. Тимрот, Д. С. Иванов, заявит. и патентообл. Ярославский государственный технический университет. – № 99106216/12; заявл. 24.03.1999; опубл. 27.04.2000, бюл. № 5.

56. Пат. 2581870 Рос. Федерация, МПК C02F9/02. Способ очистки сточных вод / А. К. Стрелков, С. Ю. Теплых, П. А. Горшкалев, А. М. Саргсян, Е. Г. Носова, заявит. и патентообл. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный архитектурно-строительный университет" (СГАСУ). – № 2014145499/05; заявл. 12.11.2014; опубл. 12.11.201, бюл. № 12.

57. Пат. 2530041 Рос. Федерация, МПК C02F9/08, C02F1/24, C02F1/52, C02F1/56, C02F1/36, C02F103/16. Способ очистки промышленных сточных вод / Д. В. Кленовский, М. В. Баяндин, М. А. Кленовская, Е. Н. Баяндина, Д. В. Баяндин, Ю. В. Галушкина, Н. В. Шарапов, Е. В. Чепыгова, А. А. Донцов, В. С. Галушкин, заявит. и патентообл. Д. В. Кленовский, М. В. Баяндин, М. А. Кленовская, Е. Н. Баяндина, Д. В. Баяндин, Ю. В. Галушкина, Н. В. Шарапов, Е. В. Чепыгова, А. А. Донцов, В. С. Галушкин. – № 2013117309/05; заявл. 17.04.2013; опубл. 17.04.2013, бюл. № 5.

58. Пат. 2320548 Рос. Федерация, МПК C02F9/08, C02F1/24, C02F1/28, B03D1/04, B03D1/14, C02F101/32. Способ и устройство для очистки промышленных технологических и сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ / Н. Н. Мельников, В. Ф. Скороходов, С. П. Месяц, С. П. Остапенко, заявит. и патентообл. Горный институт Кольского научного центра Российской Академии Наук. – № 2005118707/15; заявл. 16.06.2005; опубл. 27.12.2006, бюл. № 12.

59. Пат. 99111462 Рос. Федерация, МПК⁷ C02F9/00, C02F9/04. Способ очистки сточных вод / В. Ф. Желтобрюхов, В. Н. Азаров, С. С. Шапалин,

С. Ф. Строкатова, Ф. А. Рахлин, О. В. Юркьян, заявит. и патентообл. В. Ф. Желтобрюхов, В. Н. Азаров, С. С. Шапалин, С. Ф. Строкатова, Ф. А. Рахлин, О. В. Юркьян. – № 99111462/12; заявл. 25.05.1999; опубл. 20.03.2001, бюл. №1.

60. Мальований М. С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами / М. С. Мальований, І. М. Петрушка. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 180 с.

61. Ганзюк А. Я. Застосування мінеральних адсорбентів у процесах очищення, розділення та кондиціювання газових і рідких середовищ / А. Я. Ганзюк, С. А. Карван, Г. М. Дейчук // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2016. – № 2. – С. 266–269.

62. Морозов Г. С. Органомодифицированные минералы – перспективные сорбенты для очистки газозвдушных и водных сред, загрязненных углеводородами / Г. С. Морозов, А. В. Савин, М. Л. Бондырев [и др.] // Технологии нефти и газа. – 2012. – № 1. – С. 3–14.

63. De Gisi S. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review / S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi [and oth.] // Sustainable Materials and Technologies. – V. 9. – 2016. – pp. 10–40.

64. Мальований М. С. Перспективність використання природних сорбентів для забезпечення екологічної безпеки водно-ресурсного потенціалу держави / М. С. Мальований, І. М. Петрушка, Н. Ю. Малик [та ін.] // Науковий вісник НЛТУ України. – 2013. – Вип. 23.4. – С. 68–75.

65. Пат. 2174495 Рос. Федерация, МПК C02F 1/72, C02F 1/72, C02F 101/34. Способ очистки сточных вод от фенола / С. Ц. Ханхасаева, А. А. Батоева, М. А. Щапова, А. А. Рязанцев, заявит. и патентообл. Байкальский институт природопользования СО РАН. – № 2000110942/12; заявл. 28.04.2000; опубл. 10.10.2001, Бюл. № 28.

66. Сафаров Р. С. О. Исследование адсорбции фенола на модифицированных формах бентонита / Р. С. О. Сафаров // Альманах современной науки и образования. – 2009. – № 5. – С.123–125.

67. Lingya M. Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems [Text] / M. Lingya, C. Qingze, Z. Jianxi [and oth.] // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 283. – pp. 880–888.

68. Okiel K. Treatment oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon / K. Okiel, M. El–Sayed, M. Y. El–Kady // Egyptian journal of petroleum. – 2011. – V. 20. – pp. 9–15.

69. Masooleh M. S. Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay / M. S. Masooleh, S. Bazgir, M. Tamizifar [and oth.] // Journal of Applied Chemical Researches. – 2010. – V. 4, N. 14. – pp. 19–23.

70. Sulaymon A. H. Removal of oil from wastewater by organoclay prepared from Iraqi bentonite / A. H. Sulaymon, J. M. Kshash // Journal of Engineering. – 2010. – V. 16, N. 4. – pp. 5778–5798.

71. Emam E. A. Modified activated carbon and bentonite used to adsorb petroleum hydrocarbons emulsified in aqueous solution / E. A. Emam // American journal of environmental protection. – 2013. – V. 2 (6). – pp. 161–169.

72. Syafalni Wastewater treatment using bentonite, the combinations of bentonite-zeolite, bentonite-alum, and bentonite-limestone as adsorbent and coagulant / Syafalni, R. Abdullah, I. Abustan [and oth.] // International journal of environmental sciences. – 2013. – V. 4, N. 3. – pp. 379–391.

73. Yong Fu Coagulation of oil in water using sawdust, bentonite and calcium hydroxide to form floating sheets / Fu Yong, D. D. L. Chung // Applied Clay Science. – 2011. – V. 53. – pp. 634–641.

74. Tianlei S. Coagulation of oil in water using sawdust and bentonite and the formation of a floating coagulated material / Sun Tianlei, D. D. L. Chung // Journal of environmental engineering. – 2013. – V. 139. – pp. 1470–1481.

75. Alwared A. I. Coagulation–Flotation Process for Removing Oil from wastewater using Sawdust+Bentonite / A. I. Alwared, N. S. Faraj // Journal of Engineering. – 2015. – V. 21, N. 6. – pp. 62–76.

76. Abdelaal A. M. Using natural coagulant for treating wastewater / A. M. Abdelaal // Eight International Water Technology Conference, ITWC8, 2004. – pp. 781–791.

77. Xingwang L. Molecular dynamics simulation study of benzene adsorption to montmorillonite: Influence of the hydration status / L. Xingwang, R. Zhu, J. Mac [and oth.] // Colloids and Surfaces: A physicochemical and engineering aspects. – 2013. – V. 434. – pp. 200–206.

78. Zhou W. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from surfactant solutions by selective sorption with organo-bentonite / W. Zhou, X. Wang, C. Chen [and oth.] // Chem. Eng. J. – 2013. – V. 233. – pp. 251–257.

79. Kaya E. M. O. Adsorption kinetics and isotherm parameters of naphthalene onto natural- and chemically modified bentonite from aqueous solutions / E. M. O. Kaya, A.S. Ozcan, O. Gok [and oth.] // Adsorption. – 2013. – V. 19 (2-4). – pp. 879–888.

80. Muller S. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces / S. Muller, K. U. Totsche, I. Kogel-Knabner // Eur. J. Soil Sci. – 2007. – V. 58. – pp. 918–931.

81. Zhang L. C. Adsorption of phenanthrene and 1,3-dinitrobenzene on cation-modified clay minerals / L. C. Zhang, L. Luo, S. Z. Zhang // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. – 2011. – V. 377. – pp. 278–283.

82. Ma J. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organobentonite from water / J. Ma, L. Zhu // J. Hazard. Mater. – 2006. – V. 136. – pp. 982–988.

83. Changchaivong S. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite / S. Changchaivong, S. Khaodhiar // Applied Clay Science. – 2009. – V. 43. – pp. 317–321.

84. Петрушка І. М. Використання відпрацьованих сорбентів для виробництва будівельних матеріалів [Електрон. ресурс] / І. М. Петрушка, О. Д. Тарасович // Вісник Національного університету "Львівська політехніка".

Теорія і практика будівництва. – 2013. – № 755. – С. 305–308. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VNULPTPB_2013_755_57.

85. Кирбаба В. В. Наилучшие доступные технологии и их внедрение на ПАО «Авдеевский коксохимический завод» [Електрон. ресурс] / В. В. Кирбаба, А. С. Малыш, А. Л. Борисенко [и др.] // УглеХимический журнал. – 2013. – № 5. – С. 83–89. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ukhj_2013_5_10.pdf.

86. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: «Металлургия», 1985. – 248 с.

87. Технологическая инструкция установки биохимической очистки сточных вод теплосилового цеха – Днепродзержинск: ПАО ЕВРАЗ «ДКХЗ», 2013. – 35 с.

88. Герасимов С. В. Лабораторный контроль работы БХУ. 2. Условия и области применения методик количественного химического анализа / С. В. Герасимов, С. В. Козырева, Н. С. Некрасова. // Кокс и химия. – 2014. – № 2. – С. 57–62.

89. Klymenko, I. Developing of effective treatment technology of the phenolic wastewater / I. Klymenko, D. Yelatontsev, A. Ivanchenko [and oth.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – V. 3, N. 10 (81). – P. 29–34.

90. Павлович О. Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы / О. Н. Павлович. – Екатеринбург: ОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006. – 41 с.

91. Крутько І. Г. Визначення характеристик кам'яновугільних водних емульсій високотемпературного піролізу вугільної шихти / І. Г. Крутько, Ю. В. Пульникова. // УглеХимический журнал. – 2011. – № 1–2. – С. 75–81.

92. Крутько І. Г. Дисперсний склад смолистих речовин аміачних вод процесу коксування вугілля / І. Г. Крутько, Ю. В. Пульникова. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009. – № 13(152). – С. 99–105.

93. Крутько І. Г. Компонентний склад смолистої дисперсної фази водних кам'яновугільних емульсій / І. Г. Крутько, Ю. В. Пульникова. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – № 14(162). – С. 103–107.

94. Пастернак А. А. Дисперсионный анализ надсмольных вод коксохимического производства / А. А. Пастернак, Н. Ю. Андреев, В. П. Белонощенко [и др.] // УглеХимический журнал. – 2013. – № 5. – С. 64–70.

95. Павлович Л. Б. Полициклические ароматические углеводороды в сточных водах коксохимического производства / Л. Б. Павлович, Н. В. Журавлева, Д. В. Бальцер. // Кокс и химия. – 2010. – № 10. – С. 36–41.

96. Wanhui Z. Identification and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment processes from coke production plants / Z. Wanhui, W. Chaohai, Y. Bo [and oth.]. // Environmental Science and Pollution Research. – 2013. – V. 20 (9). – P. 6418–6432.

97. Wanhui Z. The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coking wastewater treatment plant / Z. Wanhui, W. Chaohai, C. Xinsheng [and oth.]. // Chemosphere. – 2012. – V. 88. – P. 174–182.

98. Єлатонцев Д. О. Шляхи утилізації бентонітових шламів після вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод / Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС–2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р. – Вінниця: ТОВ "Нілан-ЛТД", 2017. – С. 200.

99. ГОСТ 28177–89 Глины формовочные бентонитовые. Общие технические условия. – Введ. 1991–01–01. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 22 с.

100. Owabor C. N. Enhanced Sorption of Naphthalene onto a Modified Clay Adsorbent: Effect of Acid, Base and Salt Modifications of Clay on Sorption Kinetics / C. N. Owabor, U. M. Ono, A. Isuekevbo // Advances in Chemical Engineering and Science. – 2012. – V. 2. – P. 330–335.

101. Ivanchenko A. V. Determination of the adsorbent specific surface area at tar removing from industrial waste water of ammonium sulphate production / A. V. Ivanchenko, D. O. Yelatontsev // Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi: Scientific, science and technology collected articles. – 2016. – V. 3. N. 50. – P. 62–69.

102. Іванченко А. В. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації / А. В. Іванченко, Д. О. Єлатонцев, М. Д. Волошин [та ін.] // Праці Одеського політехнічного університету. – 2015. – Вип. 1(45). – С. 158–163.

103. Трикіло А. І. Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 1 / А. І. Трикіло, Д. О. Єлатонцев // Математичне моделювання. – 2016. – № 1 (34). – С. 38–42.

104. Трикіло А. І. Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 2 / А. І. Трикіло, Д. О. Єлатонцев // Математичне моделювання. – 2016. – № 2 (35). – С. 31–34.

105. Іванченко А. В. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів / А. В. Іванченко, Д. В. Пінчук, Д. О. Єлатонцев // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2017. – № 6. – С. 1–1.

106. Єлатонцев Д. О. Дослідження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації / Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко, І. В. Зінченко // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2018. – № 2. – С. 37–48.

107. Єлатонцев Д. О. Дослідження впливу крупності бульбашок повітря на величину вилучення смол з фенольних стічних вод при реагентній флотації / Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко, І. В. Зінченко // Наукова Україна: Збірник статей II Всеукраїнської наукової конференції (з міжнародною участю) 23–24 травня 2016 року. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. – С. 296–299.

108. Зінченко І. В. Дослідження процесу вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод методом реагентної флотації / І. В. Зінченко, А. В. Іванченко, Д. О. Єлатонцев // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС–2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р. – Вінниця: ТОВ "Нілан-ЛТД", 2017. – С. 83.

109. Іванченко А. В. Інтенсифікація процесів очистки стічних вод коксохімічного виробництва / А. В. Іванченко, О. О. Дупенко, Д. О. Єлатонцев //

Матеріали I Міжнародної науково–практичної конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг», м. Львів, 4–6 листопада 2015. – Львів: ЗУКЦ, 2015. – С. 85–87.

110. Єлатонцев Д. О. Застосування бентонітової глини для очистки фенольних вод від кам'яновугільних смол та масел / Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко, О. О. Дупенко // Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20–22 квітня 2016. – Укладач: Гайдай О. В. – С. 193.

111. Іванченко А. В. Ефективний метод очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин / А. В. Іванченко, Д. О. Єлатонцев // Матер. IV Міжнар. наук.–практ. конф, «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», м. Київ, 26–28 жовтня 2016. – Укладач: Козар М. – С. 97.

112. Yelatontsev D. Sedimentation of pollutant-containing aggregates during purification of wastewater from coking plants / D. Yelatontsev, V. Suprunchuk, M. Voloshyn // Eastern–European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – V. 6, N. 10 (90). – P. 38–44.

113. Ismail I. M., Combined coagulation flocculation pre-treatment unit for municipal wastewater / I. M. Ismail, S. A. Fawzy, M. N. Abdel-Monem [and oth.]. // Journal of Advanced Research. – 2012. – V. 3. – P. 331–336.

114. Поверхневі явища та дисперсні системи: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів напряму підготовки «Хімічна технологія» усіх форм навчання / Уклад.: І.О. Ренський, М.Є. Пономарьов, О.С. Бережницька [та ін.]. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 84 с.

115. Фролов Ю. Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии – Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.

116. ГОСТ Р 56300–2014 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения истинной плотности. – Введ. 2015-07-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 8 с.

117. ПНД Ф 14.1:2:4.254–2009. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций взвешенных веществ и прокаленных

взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. – М.: ЗАО «РОСА», 2012. – 10 с.

118. МВВ № 63.08 (УХІН) Методика виконання вимірювання масової концентрації речовин (масел і смол), що екстрагуються в стічних і технологічних водах коксохімічного виробництва фотометричним методом. – 10 с.

119. Гельфман М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. М. Ковалевич, В. П. Юстратов. – 5-е изд., стер. – СПб.: «Лань», 2010. – 336 с.

120. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии: Учебник / Д. А. Фридрихсберг. – 4-е изд., испр. и доп. – СПб.: «Лань», 2010. – 416 с.

121. Когановский А. М. Адсорбция растворенных веществ / А. М. Когановский, Т. М. Левченко, В. А. Кириченко. – Киев: Наук. думка, 1977. – 223 с.

122. Аранович Г. Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции / Г. Л. Аранович. // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62, № 11. – С. 3000–3008.

123. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.

124. Гавронская Ю. Ю. Коллоидная химия. Учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак. – М.: Издательство «Юрайт», 2016. – 287 с.

125. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: «Химия», 1984. – 592 с.

126. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. II / Ред. тома Г. М. Островский. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.

127. Brindley G. W. Orientation and Packing of Aliphatic Chain Molecules on Montmorillonite / G. W. Brindley, R. W. Hoffmann // Clays and Clay Minerals. – 1960. – V. 9., N. 1. – P. 546–556.

128. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. / С. Грег, К. Синг. – М.: «Мир», 1984. – 306 с.

129. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

130. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко и др. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

131. Єлатонцев Д.О. Кінетика адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною при очищенні стічних вод коксохімічного виробництва / Д.О. Єлатонцев, В.І. Супрунчук, А.В. Іванченко // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – № 6. – С. 113–119.

132. Петрушка І. М. Теорія локальної ізотропної турбулентності при адсорбції барвника активного алого 4ЖТ на глауконіті / І. М. Петрушка // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 6/6 (54). – С. 39–42.

133. Петрушка І. М. Дослідження зовнішнього та внутрішньодифузійного процесу адсорбції барвників з метою забезпечення екобезпеки водних об'єктів / І. М. Петрушка, Я. М. Гумницький, М. С. Мальований // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2012. – Вип. 41(1). – С. 119–124.

134. Петрушка И. М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции красителя анионного красного 8С на глауконите. / И. М. Петрушка, Я. М. Гумницкий, М. С. Мальованый // Теор. основы химической технологии. – Т. 47, № 2. – 2013. – С. 191–195.

135. Гумницький Я. М. Зовнішньодифузійна кінетика адсорбції купруму природним цеолітом / Я. М. Гумницький О. В. Сидорчук // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2013. – Вип. 43(1). – С. 77–80.

136. Сидорчук О. В. Зовнішньодифузійна область адсорбції важких металів зі стічних вод / О. В. Сидорчук, Я. М. Гумницький // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 4(10). – С. 19–22.

137. Гумницкий Я. М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции ионов аммония в присутствии других ионов / Я. М. Гумницкий, В. В. Сабадаш, О. В. Мацуська // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 4(6). – С. 19–23.

138. Петрушка І. М. Особливості кінетики сорбції органічних розчинників природними дисперсними сорбентами / І. М. Петрушка, М. С. Мальований, Я. М. Гумницький // Вісник КрНУ ім. М. Остроградського. – 2012. – Т. 72 (1), Ч. 1. – С. 169–173.

139. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А. М. Когановский. – Киев: Наукова думка, 1983. – 240 с.

140. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. I / Ред. тома Г. М. Островский. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2006. – 848 с.

141. Худсон Д. Статистика для физиков. Лекции по теории вероятностей и элементарной статистике. 2-е доп. изд. Пер. с англ. / Д. Худсон. – М.: Издательство «МИР», 1970. – 194 с.

142. Вуколов Э. А. Основы статистического анализа: практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и Excel / Э. А. Вуколов. – М.: Форум: ИНФРА-М, 2013. – 463 с.

143. ГОСТ 21216–2014 Сырье глинистое. Методы испытаний – Введ. 2015–07–01. – М.: Стандартиформ, 2015. – 43 с.

144. ГОСТ 21283–93 Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена – Введ. 1995–01–01. – М.: Стандартиформ, 1995. – 8 с.

145. Винарский Н. С. Влияние коагулянтов на коррозионную активность фенольной сточной воды / Н. С. Винарский, М. И. Близнюкова, А. М. Ханин [и др.] // Углекислотный журнал. – 2000. – № 1–2. – с. 48–50.

146. Pusch R. Bentonite Clay. Environmental properties and applications / R. Pusch. – Taylor & Francis Group, 2016. – 368 p.

147. Брагинский Л. Н. Перемешивание в жидких средах: физические основы и инженерные методы расчета / Л. Н. Брагинский, В. И. Бегачев, В. М. Барабаш. – Л.: Химия, 1984. – 336 с.

148. Справочник коксохимика. В 6-и томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Под общ. ред. д-ра. техн. наук Е. Т. Ковалева. – Харьков: Издательский дом «ИНЖЭК», 2009. – 432 с.

149. Ракитская Т. Л. ИК-спектральное исследование структуры и фазового состава бентонитов Украины / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. М. Джига, С. В. Топоров // Вісник ОНУ (Хімія). – 2012. – Т. 17, № 1(41). – С. 13–19.

150. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Изд.-во Иностранной литературы, 1963. – 592 с.

151. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

152. Купцов А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – 2-е изд., доп. – М.: Техносфера, 2013. – 696 с.

153. Задвернюк Г. П. Взаємодія шаруватих силікатів з поліакриламидами і неполярними вуглеводнями (на прикладі глин Черкаського родовища): автореф. дис. канд. геол. наук: 04.00.20 / Г. П. Задвернюк; Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. – К., 2009. – 18 с.

154. Задвернюк Г. Особливості поглинання неполярних вуглеводнів шаруватими силікатами у присутності води / Г. Задвернюк, В. Кадошніков, Б. Злобенко // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія. – 2011. – Вип. 55. – С. 72–74.

155. Задвернюк Г. П. Гідросорбційні властивості бентонітових глин, модифікованих поліакриламидами / Г. П. Задвернюк, В. М. Кадошніков, Ю. Г. Федоренко [та ін.] // Мінералогічний журнал. – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 80–85.

156. Соботович Е. В. Природа взаємодії бентоніту з полярними і неполярними органічними речовинами / Е. В. Соботович, Г. П. Задвернюк, В. М. Кадошніков [та ін.] // Мінералогічний журнал. – 2008. – Т. 30, № 4. – С. 32–40.

157. Пат. 102294 Україна, МПК F04F 10/00. Керований сифон / Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко, М. Д. Волошин; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201503661; заявл. 17.04.2015; опубл. 26.10.2015, бюл. № 20.

158. Пат. 111944 Україна, МПК C02F 1/24, B03D 1/02. Спосіб очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли / Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко, М. Д. Волошин; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201605987; заявл. 02.06.2016; опубл. 25.11.2016, бюл. № 22.

159. Пат. 113790 Україна, МПК МПК C02F 3/12, C07B 63/00, C08K 5/21, C02F 103/34. Спосіб біологічного очищення фенольних стічних вод / Д. О. Єлатонцев, О. О. Дупенко, С. С. Піданова, А. В. Іванченко, М. Д. Волошин; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201609179; заявл. 01.09.2016; опубл. 10.02.2017, бюл. № 3.

160. ДСанПіН 2.2.7.029–99. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення. Затверджені Міністерством Охорони Здоров'я України 01.07.1999 [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon.gbb.com.ua/regulations/10637/478449/>.

161. Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0767–09>.

162. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/z0403–02>.

163. Индекс инфляции (Украина) [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://index.minfin.com.ua/index/infl/>.

164. Постанова Кабінету міністрів України від 1 березня 1999 р. № 303 Про затвердження Порядку встановлення нормативів збору за забруднення

навколишнього природного середовища і стягнення цього збору [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/303-99-п>.

165. Запольский А. К. Основы екології: Підручник. 3-є вид. стер. / А. К. Запольский, А. І. Салюк. – К.: Вища школа, 2005. – 382 с.

166. Бентонитовая глина в Украине. Сравнить цены и поставщиков промышленных товаров на Prom.ua [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://prom.ua/Bentonitovaya-glina.html>.

167. Результаты поиска по запросу «Флокулянт катионный на основе полиакриламида» в разделе промышленные и оптовые товары в Днепре [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: https://dp.prom.ua/search?search_term=Флокулянт+катионный+на+основе+полиакриламида.

ДОДАТОК А
Динаміка коливань концентрації смолистих речовин у стічних водах
ПрАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське)

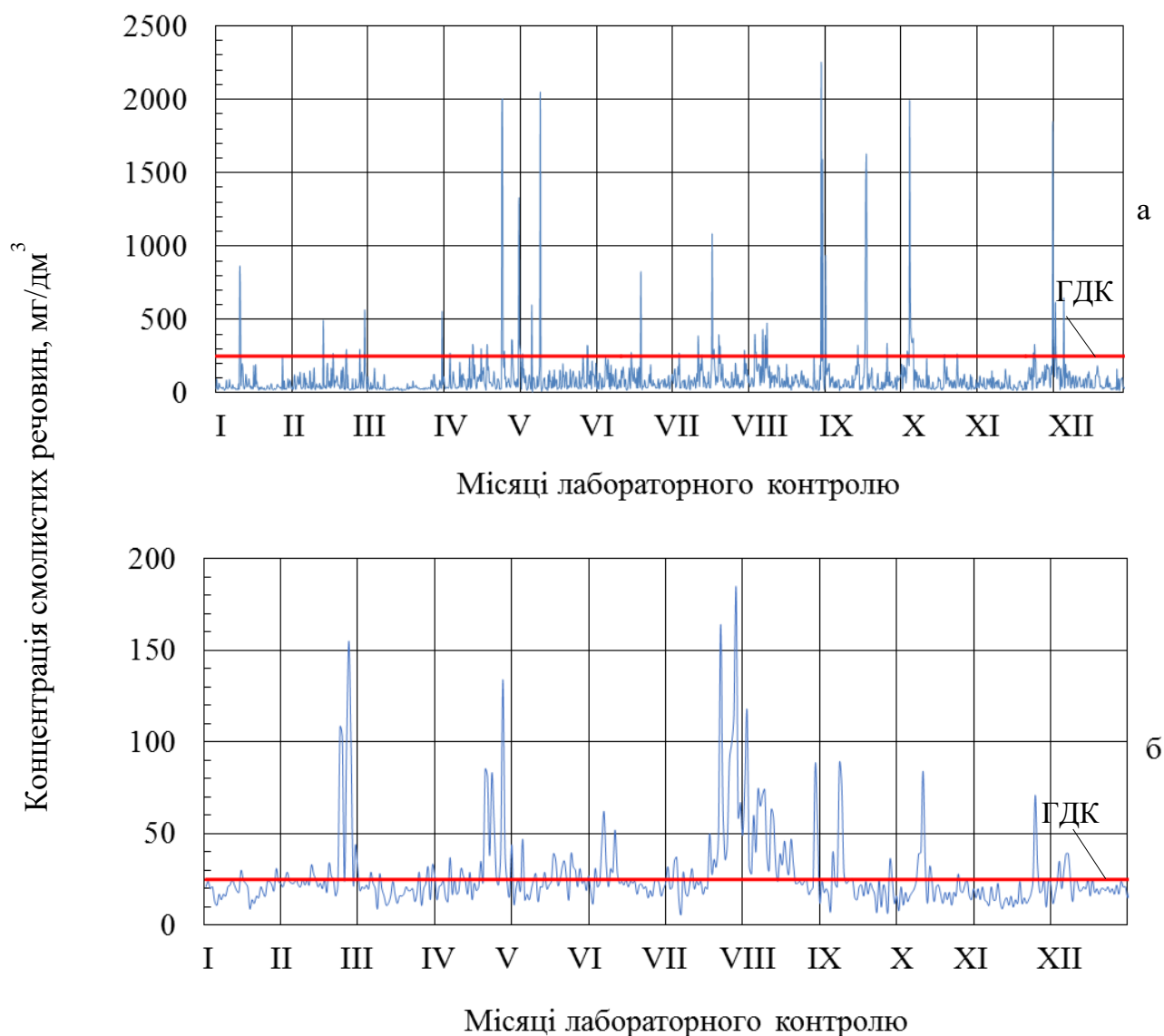


Рисунок А.1 – Динаміка коливань концентрації смолистих речовин у стічних водах, котрі надходять на стадію механічного очищення (а) та у воді після флотаторів (б) за 2016 рік

ДОДАТОК Б

**Математичне описання процесу очищення СВКХВ від смолистих речовин
при використанні природної лужної бентонітової глини і Extraflock P 70**

В результаті статистичної обробки результатів повного факторного експерименту отримано масив даних, в межах якого здійснено поділ на дев'ять діапазонів відповідно до відношення X_4/X_3 , як це показано у табл. Б.1.

Таблиця Б.1 – Поділ результатів експериментів на діапазони

1	2	3	4	5	6	7	8
№	X_3	X_4	X_5	Y	$E, \%$	X_4/X_3	Діапазон
1	6,0	50,0	100,0	40,0	16,7	8,3	1
2	6,0	50,0	196,4	128,5	37,6	8,3	
3	6,0	50,0	300,0	250,0	60,0	8,3	
4	4,0	50,0	100,0	39,0	19,7	12,5	2
5	4,0	50,0	196,4	121,6	41,4	12,5	
6	4,0	50,0	300,0	241,0	70,0	12,5	
7	6,0	100,0	100,0	11,0	32,7	16,7	3
8	6,0	100,0	196,4	66,8	67,1	16,7	
9	6,0	100,0	300,0	202,0	89,3	16,7	
10	2,0	50,0	100,0	9,0	15,0	25,0	4
11	4,0	99,4	198,8	76,1	62,8	25,0	
12	6,0	150,0	300,0	255,0	92,0	25,0	
13	6,0	200,0	100,0	10,0	20,0	33,3	5
14	6,0	200,0	196,4	60,9	69,8	33,3	
15	6,0	200,0	300,0	240,0	91,7	33,3	
16	4,0	150,0	100,0	9,0	90,0	37,5	6
17	4,0	150,0	196,4	16,9	91,2	37,5	
18	4,0	150,0	300,0	25,0	92,3	37,5	
19	2,0	100,0	100,0	9,0	18,3	50,0	7
20	3,0	149,1	198,2	73,9	63,4	50,0	
21	4,0	200,0	300,0	245,0	93,0	50,0	

1	2	3	4	5	6	7	8
22	2,0	150,0	100,0	36,0	20,7	75,0	8
23	2,0	150,0	196,4	115,7	43,7	75,0	
24	2,0	150,0	300,0	238,0	64,0	75,0	
25	2,0	200,0	100,0	33,0	20,0	100,0	9
26	2,0	200,0	196,4	112,7	45,3	100,0	
27	2,0	200,0	300,0	240,0	67,0	100,0	

У табл. Б.1: E – ефективність вилучення смолистих речовин, %. Розраховали за формулою: $E = ((X_5 - Y)/X_5) \cdot 100 \%$.

За даними табл. Б.1 побудовано графіки залежності вилучених смолистих речовин залежно від відношення бентоніту до флокулянту, зображені на рис. Б.1.

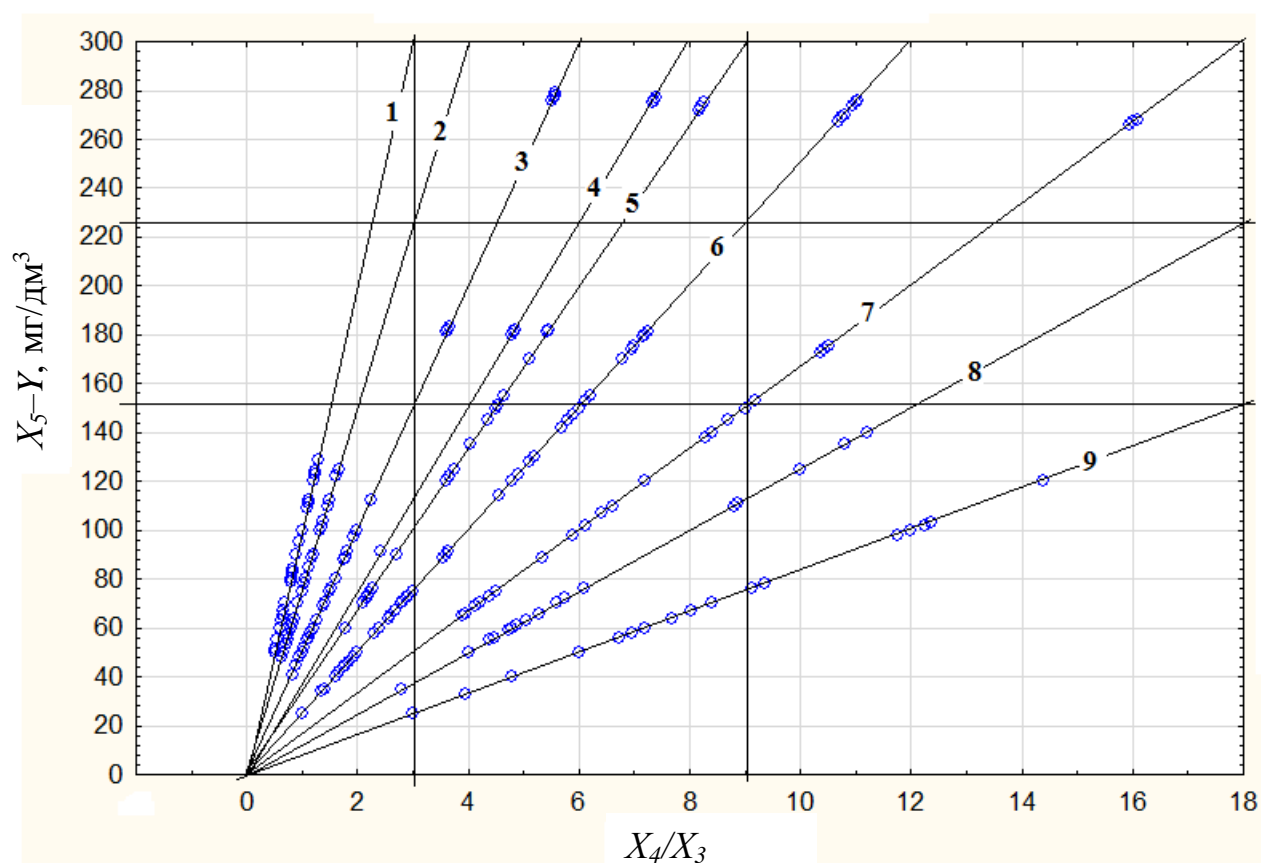


Рисунок Б.1 – Залежність вилучених смолистих речовин від відношення доз лужної бентонітової глини і флокулянту Extraflock P70

Для кожного діапазону виведені рівняння прямих типу:

$$Y_i = k_i \cdot X_4 / X_3, \quad (\text{Б.1})$$

де Y_i – кількість вилучених смолистих речовин ($X_5 - Y$), мг/дм³;

X_4/X_3 – відношення дози бентонітової глини до дози Extraflock P70;

k_i – безрозмірний коефіцієнт, рівний для кожного з діапазонів: $k_1 - 100$; $k_2 - 75$; $k_3 - 50$; $k_4 - 37,5$; $k_5 - 33,33$; $k_6 - 25$; $k_7 - 16,67$; $k_8 - 12,5$; $k_9 - 8,33$.

Згідно з рис. Б.1, задавшись потрібним ступенем вилучення смолистих речовин ($X_5 - Y$) і провівши лінію до перетину з будь-якою прямою, за її номером можна знайти співвідношення X_4/X_3 за табл. Б.1, а з нього і числове значення дози реагенту. З економічних міркувань дозу флокулянту доцільно підібрати якомога меншу.

Ефективність вилучення смолистих речовин E визначається рівнянням регресії:

$$\begin{aligned} E = & -83,84003 + 59,57407 \cdot X_3 + 0,76365 \cdot X_4 - \\ & - 0,12003 \cdot X_5 - 7,04437 \cdot X_3^2 - 0,00282 \cdot X_4^2 + \\ & + 0,02079 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,00032 \cdot X_4 \cdot X_5 \end{aligned} \quad (\text{Б.2})$$

Середня відносна похибка рівняння становить 22,3 % із стандартним відхиленням 26,1 %.

На величину ступеня очищення, як і залишкового вмісту смолистих речовин, впливають ті самі параметри: X_3 , X_4 , X_5 , тому побудовано поверхню відгуку (рис. Б.2), котра ілюструє сумісний вплив відношення цих параметрів на величину E (%).

Аналіз рис. Б.2 показав, що співвідношення дози бентоніту до дози флокулянту рівне 50:1 забезпечує максимально можливий ступінь очищення стоків від смолистих речовин в усьому діапазоні досліджуваних концентрацій. В той же час, нормативний вміст досягається при відношеннях менших за 50:1, наприклад, 25:1, тому дози реагентів слід визначати виходячи із значення початкової концентрації смолистих речовин.

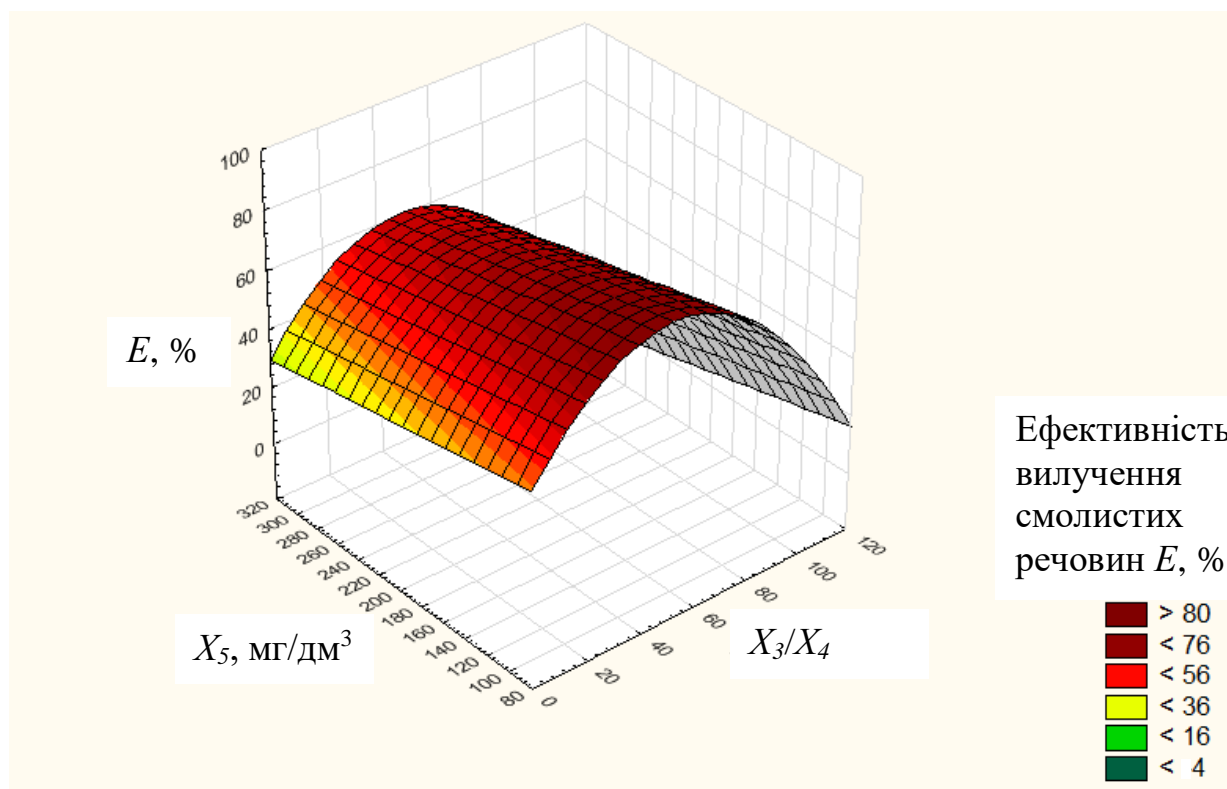
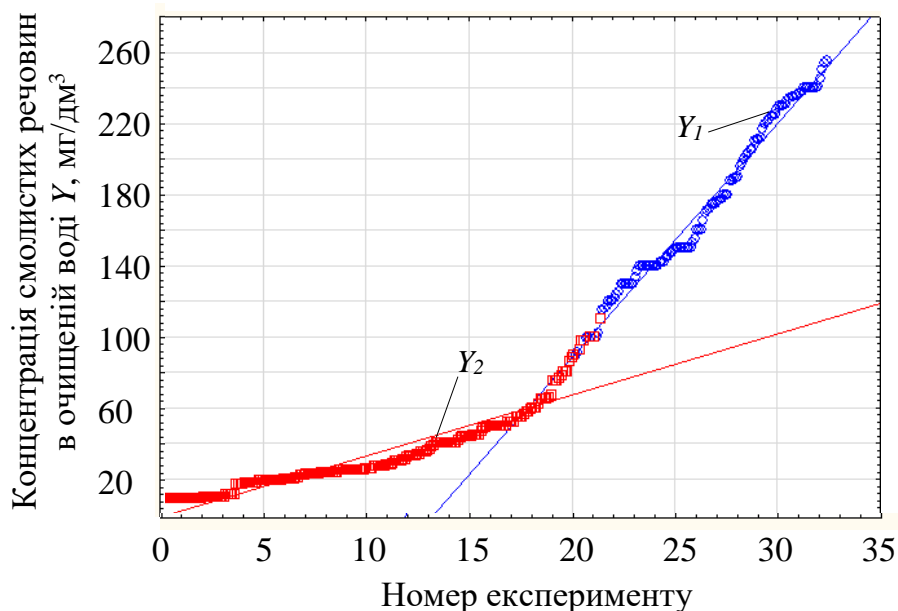


Рисунок Б.2 – Поверхня відгуку для визначення сумісного впливу відношення дози бентонітової глини до дози Extraflock Р 70 (X_4/X_3) і початкового вмісту смолистих речовин (X_5) на ефективність вилучення смолистих речовин (E)

$$(E(\%) = 52,7371 + 1,347 \cdot (X_4/X_3) - 0,0733 \cdot X_5 - 0,0132 \cdot (X_4/X_3)^2 - 0,0002 \cdot (X_4/X_3) \cdot X_5 + 2,1605 \cdot 10^{-6} \cdot X_5)$$

У подальшому виділено два кластери, перший з яких відповідає неоптимальним поєднанням доз флокулянту і бентоніту, в результаті чого залишкова концентрація смолистих речовин залишається надмірною. Другий кластер – область низьких концентрацій смолистих речовин в очищеній воді, виділяється при оптимальних і близьких до них дозах реагентів. Кластеризація масиву даних зображена на рис. Б.3, де по осі y відкладені значення залишкової концентрації смолистих речовин, а по осі x – номери окремих експериментів.



Y_1 – кластер 1; Y_2 – кластер 2

Рисунок Б.3 – Кластеризація масиву дослідних даних

Можна припустити, що у межах кожного з кластерів процес протікає за дещо відмінними механізмами: низький ступінь очищення пояснюється недостатньою або, навпаки, занадто великою дозою бентоніту або флокулянту, що перешкоджає утворенню смоловмісного шламу як при високих, так і при стандартних початкових концентраціях смолистих речовин.

Кореляційний аналіз кластерів дозволив виявити значимі параметри впливу на процес. При цьому, як видно з таблиці Б.2, в межах першого кластеру значимими параметрами є доза бентонітової глини і початкова концентрація смолистих речовин, а у рамках другого – показник рН і доза бентонітової глини.

Таблиця Б.2 – Коефіцієнти парної кореляції кластерів

Відмічені кореляції значимі на рівні $> 0,10$					
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
Y_1	0,01	-0,07	-0,02	-0,23	0,77
Y_2	0,01	0,14	-0,10	-0,28	-0,02

Для кожного кластеру виведені рівняння регресії:

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 6261,3488 - 0,01616 \cdot X_1 - 1,79273 \cdot X_2 + 0,24343 \cdot X_3 + \\
 & + 0,00397 \cdot X_4 - 52,07556 \cdot X_5 - 0,00034 \cdot X_1^2 + 0,11203 \cdot X_2^2 + \\
 & + 0,01197 \cdot X_3^2 + 0,00001 \cdot X_4^2 + 0,10415 \cdot X_5^2 + 0,00224 \cdot X_1 \cdot X_2 + \\
 & + 0,00199 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,00006 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,00006 \cdot X_1 \cdot X_5 - \\
 & - 0,06099 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,00183 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,00048 \cdot X_2 \cdot X_5 + \\
 & + 0,00001 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,00001 \cdot X_3 \cdot X_5 + 0,00001 \cdot X_4 \cdot X_5
 \end{aligned}
 \tag{Б.3}$$

Середня відносна похибка рівняння (Б.3) становить 9,7 % із стандартним відхиленням 6,4 %.

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & -44,22962 + 0,04222 \cdot X_1 + 13,69699 \cdot X_2 - 3,88072 \cdot X_3 - \\
 & - 0,04044 \cdot X_4 + 0,01699 \cdot X_5 - 0,00026 \cdot X_1^2 - 0,90389 \cdot X_2^2 + \\
 & + 0,25340 \cdot X_3^2 + 0,00007 \cdot X_4^2 - 0,00003 \cdot X_5^2 - 0,00353 \cdot X_1 \cdot X_2 - \\
 & - 0,00108 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,00005 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,00002 \cdot X_1 \cdot X_5 + \\
 & + 0,22709 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,00205 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,00045 \cdot X_2 \cdot X_5 - \\
 & - 0,00063 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,00015 \cdot X_3 \cdot X_5 + 0,00001 \cdot X_4 \cdot X_5
 \end{aligned}
 \tag{Б.4}$$

Середня відносна похибка рівняння (Б.4) становить 7,3 % із стандартним відхиленням 5,2 %.

ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖЕНО

Головний інженер

ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ»

Ю.О.Басій

2016 р.



Акт про проведення випробування очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли з використанням бентонітової глини та флокулянту на установці БХО ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ»

04 липня 2016 р. на ділянці з експлуатації установки БХО ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» за участю аспірантів кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету Єлатонцева Д.О. і Дупенко О.О., доцента Іванченко А.В. проведено випробування методу глибокої очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли з використанням бентонітової глини. Випробування проводилось на протязі 4 годин на модельній флотаційній установці з використанням зразків лужної бентонітової глини та катіонного флокулянту марки CW 3279. Випробування проводили при температурі фенольної стічної води 52 °С, початковому вмісті кам'яновугільної смоли 300 мг/дм³, різних дозах лужної бентонітової глини 80, 100 та 120 мг/дм³ та різних дозах катіонного флокулянту 3, 4 та 5 мг/дм³ відповідно. Реагенти вводили у флотаційну камеру модельної установки, а флокулянт через 1-2 хвилини з моменту додавання глини. Через 20 хвилин відбирали проби сфлотованої рідини для визначення залишкової концентрації кам'яновугільної смоли. Результати випробування представлені у таблиці.

Результати випробування методу глибокої очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли з використанням бентонітової глини

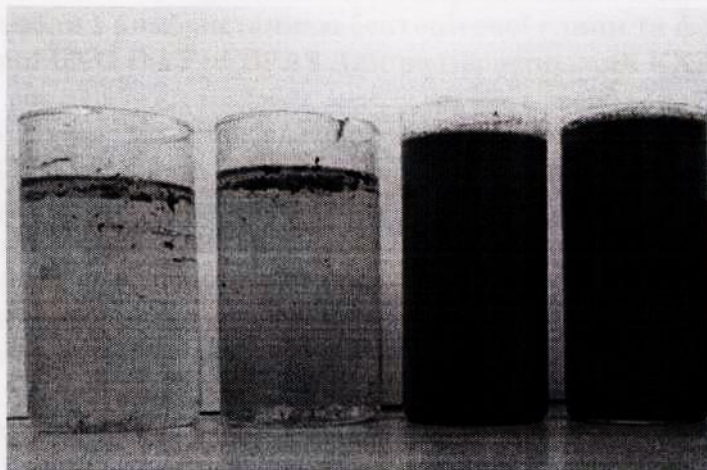
№	Доза бентонітової глини, мг/дм ³	Доза флокулянту, мг/дм ³	Вихідний вміст смоли, мг/дм ³	Залишковий вміст смоли, мг/дм ³	Ефективність очистки, %
1	80	3	300	38	87,3
2	100	3	300	28	90,7
3	120	3	300	30	90,0
4	80	4	300	31	89,7
5	100	4	300	14	95,3
6	120	4	300	26	91,3
7	80	5	300	40	86,7
8	100	5	300	16	94,6
9	120	5	300	23	92,3
10	0	0	300	45	85,0

Встановлено, що при реагентній флотації фенольної стічної води із застосуванням лужного бентоніту і катіонного флокулянту, спостерігається ефективна очистка від кам'яновугільної смоли. При цьому за оптимальних умов проведення процесу додержується нормативне значення концентрації смоли перед стадією біологічної очистки (ГДК не більше 25 мг/дм³). При безреагентній флотації має місце перевищення ГДК.

Процес очистки пояснюється тим, що у процесі реагентної флотації частинки бентонітової глини набухають і адсорбують на своїй поверхні кам'яновугільну смолу та

інші забруднення фенольних вод, об'єднуються полімерними містками флокулянту у більш крупні агрегати, при цьому утворена речовина спливає на поверхню рідини у вигляді флотошлему. Рекомендована доза лужної бентонітової глини – 100 мг/дм^3 , катіонного флокулянту – 4 мг/дм^3 . Експериментально показано, що таке співвідношення доз реагентів є найбільш доцільним з точки зору технічного ефекту та економічної доцільності.

Оброблена стічна вода характеризується низьким вмістом кам'яновугільної смоли – 14 мг/дм^3 , що сприяє інтенсифікації подальшої біологічної очистки. Також спостерігається помітне прояснення води, що зафіксовано на фото.



А

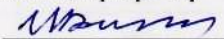
Б

Зовнішній вигляд проб стічної води після флотації з додаванням бентонітової глини та флокулянту (А), і вихідної фенольної води (Б)

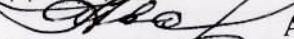
Заступник головного інженера з технології-
начальник технічного відділу

 О.О. Шульга

Завідувач кафедри ХТНР ДДТУ,
д.т.н., професор

 М.Д. Волошин

Доцент, к.т.н.

 А.В. Іванченко

Аспірант

 Д.О. Єлатонцев

Аспірант

 О.О. Дупенко

ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор ДДТУ

О.М. Коробочка

« 10 » 2018 р.

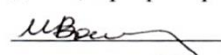


АКТ

**про використання у навчальному процесі
Дніпровського державного технічного університету
результатів досліджень та розробок, одержаних
при виконанні дисертаційної роботи
Єлатонцева Дмитра Олександровича**

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Єлатонцева Дмитра Олександровича на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – «Технологія водоочищення», впроваджені у навчальний процес на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету при підготовці здобувачів першого (бакалаврського) і другого (магістерського) рівнів вищої освіти за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Зокрема, розроблена у дисертаційній роботі Єлатонцева Д.О. лабораторна установка для дослідження процесів коагуляції, флокуляції та адсорбції при очищенні промислових стічних вод, застосовується під час проведення лабораторного практикуму дисципліни «Технологія питної та технічної води» (Тема 3 – Коагулянти і флокулянти; Тема 6 – Технологія очистки стоків від смолистих речовин; Тема 8 – Суть адсорбційного методу очистки стічних вод та загальна характеристика адсорбентів); дисципліни «Загальна хімічна технологія» (Тема 4 – Технологія очистки стічних вод коксохімічного виробництва).

Начальник навчального відділу

 Л. О. Добрик
Завідувач кафедри хімічної
технології неорганічних речовин
д.т.н., професор
 М. Д. Волошин

ДОДАТОК Д

Список публікацій здобувача

Основні положення дисертації, які в достатній мірі висвітлюють результати роботи, що виноситься на захист, опубліковано в 18 працях, серед яких: 8 статей у наукових фахових виданнях та 1 стаття в іншому виданні, 3 патенти України на корисну модель, 6 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій:

1. **Yelatontsev D.** Sedimentation of pollutant-containing aggregates during purification of wastewater from coking plants / **D. Yelatontsev**, V. Suprunchuk, M. Voloshyn // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – V. 6, N. 10 (90). – P. 38–44;

2. Klymenko I. Developing of effective treatment technology of the phenolic wastewater / I. Klymenko, **D. Yelatontsev**, A. Ivanchenko, O. Dupenko, N. Voloshyn // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3, N. 10 (81). – P. 29–34;

3. **Єлатонцев Д. О.** Кінетика адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною при очищенні стічних вод коксохімічного виробництва / **Д. О. Єлатонцев**, В. І. Супрунчук, А. В. Іванченко // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – № 6. – С. 113–119;

4. Ivanchenko A. V. Determination of the adsorbent specific surface area at tar removing from industrial waste water of ammonium sulphate production / A.V. Ivanchenko, **D. O. Yelatontsev** // Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi: Scientific, science and technology collected articles. – 2016. – V. 3. N. 50. – pp. 62–69;

5. Іванченко А. В. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації / А. В. Іванченко, **Д. О. Єлатонцев**, М. Д. Волошин, О. О. Дупенко // Праці Одеського політехнічного університету. – 2015. – Вип. 1(45). – С. 158–163;

6. Трикіло А. І. Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 1 / А. І. Трикіло, **Д. О. Єлатонцев** // Математичне моделювання. – 2016. – № 1 (34). – С. 38–42;

7. Трикіло А. І. Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 2 / А. І. Трикіло, **Д. О. Єлатонцев** // Математичне моделювання. – 2017. – № 2 (35). – С. 31–34;

8. Іванченко А. В. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів / А. В. Іванченко, Д. В. Пінчук, **Д. О. Єлатонцев** // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2017. – № 6. – С. 15–20;

9. Пат. 111944 Україна, МПК C02F 1/24, B03D 1/02. Спосіб очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, Волошин М. Д; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201605987; заявл. 02.06.2016; опубл. 25.11.2016, бюл. № 22;

10. Пат. 102294 Україна, МПК F04F 10/00. Керований сифон / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, Волошин М. Д; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201503661; заявл. 17.04.2015; опубл. 26.10.2015, бюл. № 20;

11. Пат. 113790 Україна, МПК C02F 3/12, C07B 63/00, C08K 5/21, C02F 103/34. Спосіб біологічного очищення фенольних стічних вод / **Д. О. Єлатонцев**, О. О. Дупенко, С. С. Піданова, А. В. Іванченко, Волошин М. Д; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201609179; заявл. 01.09.2016; опубл. 10.02.2017, бюл. № 3;

12. **Єлатонцев Д. О.** Дослідження впливу крупності бульбашок повітря на величину вилучення смол з фенольних стічних вод при реагентній флотації / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, І. В. Зінченко // Наукова Україна: Збірник статей II Всеукраїнської наукової конференції (з міжнародною участю) 23–24 травня 2016 р. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. – С. 296–299;

13. Зінченко І. В. Дослідження процесу вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод методом реагентної флотації / І. В. Зінченко, А. В. Іванченко, **Д. О. Єлатонцев** // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. – С. 83;

14. Іванченко А. В. Інтенсифікація процесів очистки стічних вод коксохімічного виробництва / А. В. Іванченко, О. О. Дупенко, **Д. О. Єлатонцев** // Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг», м. Львів, 4–6 листопада 2015 р. – Львів: ЗУКЦ, 2015. – С. 85–87;

15. **Єлатонцев Д. О.** Застосування бентонітової глини для очистки фенольних вод від кам'яновугільних смол та масел / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, О. О. Дупенко // Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20–22 квітня 2016 р. – Укладач: Гайдай О. В. – С. 193;

16. Іванченко А. В. Ефективний метод очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин / А. В. Іванченко, **Д. О. Єлатонцев** // Матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф, «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», м. Київ, 26-28 жовтня 2016 р. – Укладач: Козар М. – С. 97;

17. **Єлатонцев Д. О.** Шляхи утилізації бентонітових шламів після вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. – С. 200;

18. **Єлатонцев Д. О.** Дослідження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, І. В. Зінченко // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2018. – № 2. – С. 37–48.

Відомості про апробацію результатів дисертації

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня:

1. I Міжнародній науково-практичній конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (Львів, 4–6 листопада 2015 р., форма участі – публікація тез);

2. VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 20–22 квітня 2016 р., форма участі – публікація тез);

3. II Всеукраїнській науковій конференції (з міжнародною участю) Наукова Україна (Дніпропетровськ, 23–24 травня 2016 р., форма участі – публікація тез);

4. IV Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 26–28 жовтня 2016 р., форма участі – публікація тез);

5. Десятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017) (Вінниця, 27–29 березня 2017 р., форма участі – публікація двох тез).